This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Digitized by Google

Phys. g. 8h
Annalen

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

<36622203170013

S

<36622203170013

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LIII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREI UND FUNFZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT NEUN UND ZWANZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREI UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Schlagweite der elektrischen Batterie; von Peter Riefs. 1

II. Ueber galvanische Ströme unter gewissen besonderen Verhältnissen und über sogenannte secundäre Ströme; von C. H. Pfaff. 20

III. Noch Einiges über den Uebergangswiderstand; von P. O. C. Vorsselman de Heer. 31

Bemerkung zu diesem Aufsatz; vom Herausgeber. . 44

IV. Ueber das Diffusionsvermögen diathermaner Substanzen; von M. Melloni. 47

V. Untersuchung über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper; von V. Regnault. (Zweite Abhandlung.) 61

Legirungen, S. 67. — Oxyde, S. 69. — Schwefelmetalle, S. 74. — Chlor-, Brom-, Jod-, Fluormetalle, S. 77. — Sauerstoffsalze, S. 81. — Tafel über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper, S. 88.

VI. Ueber die chemische Verwandtschaftskraft; von E. Mitscherlich. 95

VII. Ueber die Quecksilberoxydulsalze; von H. Rose. . . . 117

VIII. Bemerkungen über das sogenannte schlackige Magneteisen aus dem Basalt von Unkel; von C. Rammelsberg. . . 129

IX. Ueber die Zusammensetzung des Chondrodits; von Demselben. 130

X. Ueber eine neue Varietät von Arragonit; von W. Haidinger. 139

XI. Ueber eine neue Localität von Gay-Lussit-Pseudomorphosen; von Demselben. 142

XII. Beiträge zur genaueren Kenntnifs schon bestimmter Mineralien; von A. Breithaupt. 145

XIII. Ueber das krystallisirte Gold; von Avdeëff. 153

Digitized by Google

Seite

XIV. Ueber das Antimonoxyd; von A. Rose. 161

XV. Niederfall eines Meteorsteins; von C. G. Weiman. . . 172

XVI. Ueber die Depression des todten Meeres und des ganzen Jordanthals, vom See Tiberia bis zum Waddi el Chor; von J. Russegger. 179

XVII. Barometrische Höhenmessungen in dem Tatra-Gebirge i. J. 1838 angestellt; von Zeuschner. 195

XVIII. Beobachtungen an überzähligen Regenbogen; von Miller. 214

XIX. Notizen. — 1) Hebungen auf Mauritius, S. 215. — 2) Mittlere Meerestemperatur am Aequator, S. 216. — 3) Mittlere Temperatur im Golf von Mexico, S. 217. — 4) Gewitter im Golf von Mexico, S. 218. — 5) Die Mesas von Venezuela, S. 218. — 6) Schneegränze in Venezuela, S. 220. — 7) Höhen im Gebirgssystem von Parime, S. 221. — 8) Feuersbrunst durch eine Feuerkugel, S. 221. — 9) Bild einer Stadt auf eine Wolke projicirt, S. 222. — 10) Regenbogen, vom Licht einer Wolke erzeugt, S. 223. — 11) Regen und Schnee ohne Wolken, S. 224. — 12) Schlammregen, S. 224. — 13) Detonirende Feuerkugeln, S. 224.

Zweites Stück.

I. Versuch, die Beziehung zwischen der Spannung und der Temperatur des Wasserdampfs auf theoretischem Wege zu bestimmen; vom Baron F. v. Wrede. 225

II. Ueber die Formeln zur Berechnung des Dampfvolums unter verschiedenem Druck; von de Pambour. 234

III. Untersuchung über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper (Zweite Abhandlung); von V. Regnault. (Schluſs.) 243

IV. Ueber die Ursache der Unterschiede zwischen den Absorptionskräften polirter und gefurchter Metallplatten, und deren Anwendung auf die Vervollkommnung der Reflectoren für Wärme; von M. Melloni. 268

Digitized by Google

Seite

V. Mittel zur Verstärkung der Wirkung gewöhnlicher Volta'scher Säulen. 276

VI. Zur Galvanometrie; von F. C. Henrici. 277

VII. Ueber galvanische Ströme unter gewissen besonderen Verhältnissen und über sogenannte secundäre Ströme; von C. H. Pfaff. 294

VIII. Ein Experimentum crucis für die Richtigkeit der Contacttheorie der galvanischen Kette, und für die ökonomische Anwendbarkeit der Kette als bewegendes Princip durch Elektromagnetismus; von Demselben. 303

IX. Versuche über den Einfluſs der Eisenmasse der Elektromagnete auf die Stärke des Magnetismus bei gleicher Stärke des elektrischen Stroms; von Demselben. 309

X. Notiz über die Elektricität der gespannten Wasserdämpfe; von Demselben. 313

XI. Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. 316

Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule, S. 316. (Fortsetzung.) — IV. Einfluſs der Temperatur auf die erregende chemische Kraft, S. 316.

XII. Ueber die Bemerkungen des Hrn. Becquerel in Betreff meiner vergleichenden Messung der Wirkung einer Kupfer-Zink- und einer Platin-Zink-Kette; von M. H. Jacobi. . 336

Zusatz vom Herausgeber. 343

XIII. Ueber Blendungsbilder; von K. W. Knochenhauer. . 346

XIV. Ueber das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser in Bezug auf Dichtigkeit; von H. Kopp. 356

XV. Ueber einige Elektro-Nitrogurete; von R. Grove. . . 363

XVI. Bemerkungen über einige Harze; von H. Rose. . . . 365

XVII. Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrer damit vorkommenden metallischen Mineralien auf Vanadin; von C. Kersten. 385

XVIII. Notiz über einen in Brauneisenstein und Bitumen umgewandelten Menschenschädel; von Demselben. . . . 387

Digitized by Google

Seite

XIX. Untersuchungen über die wahrhafte Zusammensetzung der Atmosphäre; von Dumas und Boussingault. . . 391
Zusatz. 404
XX. Temperaturbeobachtungen, angestellt in Bohrlöchern, auf Salinen des Preufsischen Staats. 408
XXI. Meteorsteinfall, am 12. Juni 1841, unweit Château-Renard, in Frankreich. 411
XXII. Nachtrag zum Grünberger Meteorsteinfall. 416

Drittes Stück.

I. Ueber einige Bedingungen der Entstehung von Tönen; von A. Seebeck. 417
II. Ueber die Volta'schen Ketten mit zwei einander berührenden Flüssigkeiten; von J. C. Poggendorff. 436
III. Ueber Isomorphismus analoger Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile; von H. Kopp. 446
IV. Ueber die theoretische Erklärung einer scheinbar neuen Polarität des Lichts; von G. B. Airy. 459
V. Siebzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. (Fortsetzung.) . . 479
V. Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft, S. 479. — VI. Verschiedenheiten in der Ordnung der metallischen Elemente Volta'scher Ketten, S. 495.
VI. Thermochemische Untersuchungen; von H. Hefs. . . . 499

Viertes Stück.

I. Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze; von A. Schrötter. 513
II. Thermo-chemische Untersuchungen; von H. Hefs. . . . 535
III. Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. (Schlufs.) . . . 548
VII. Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne

Digitized by Google

Seite

Metallcontact, 548. — VIII. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action, S. 552. — IX. Thermo-elektrische Beweise, S. 561. — X. Unwahrscheinlichkeit der vorausgesetzten Contactkraft, S. 565. — Zusatz, S. 570.

IV. Ueber die theoretische Erklärung einer scheinbar neuen Polarität des Lichts; von G. B. Airy. (Schluſs.) . . . 572

V. Ueber einige, die elektrischen Entladungen begleitende mechanische Phänomene; von Abria. 589

VI. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Wärme; vom Baron F. v. Wrede. 602

VII. Ueber die Coulomb'sche Drehwage als Elektroskop; von F. Dellmann. 606

VIII. Ein neues Elektrometer; von J. C. Oersted. 612

IX. Eine Vorrichtung zur Messung der Capillarität; von Demselben. 614

X. Vervollkommnung des Brunner'schen Aspirators; von O. R. Abendroth. 617

XI. Ueber Thermo-Elektricität und Krystallgestalt des neutralen weinsauren Kalis, nebst einigen Bemerkungen; von Hankel. 620

XII. Ueber die Krystallform des wasserhaltigen Kochsalzes; von Demselben. 623

XIII. Zerlegung des Torfs; von W. F. Fürsten zu Salm-Horstmar. 624

XIV. Galvanische Dendriten; von Gustav Preuſs. 625

XV. Ueber das natürliche kohlensaure Wismuthoxyd; von A. Breithaupt. 627

XVI. Krystallform des Greenockits; von Demselben. . . . 630

XVII. Plakodin, ein neuer Kies; von Demselben. 631

XVIII. Nachträgliche Bemerkungen über die Zusammensetzung des Humboldtits; von C. Rammelsberg. 633

XIX. Vulkanische Erscheinungen im südlichen Abessynien. . 636

XX. Beiträge zur Meteorologie; von N. Graeger. 637

Digitized by Google

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Pfaff. Fig. 1, S. 20. — Vorsselmann de Heer. Fig. 2, S. 35; Fig. 3, S. 42. — Haidinger. Fig. 4 und 5, S. 140; Fig. 6, S. 142. — Majocchi. Fig. 7, im nächsten Heft. — Airy. Fig. 8, S. 572; Fig. 9, S. 572; Fig. 10. *a* und *b*, S. 584.

Taf. II. Russegger. Fig. 1, S. 183. — Airy. Fig. 2, 3, 4, 5, *a*, *b* und *c*, S. 584 und 585.

Taf. III. — Henrici. Fig. 1, S. 284; Fig. 2, S. 288. — Dellmann. Fig. 3, S. 607. — Oersted. Fig. 4, S. 612; Fig. 5, S. 614. — Abendroth. Fig. 6, S. 617. — Hankel. Fig. 7, S. 620; Fig. 8, S. 623. — Breithaupt. Fig. 9, S. 630; Fig. 10 und 11, S. 631.

Berichtigungen

zum Aufsatz des Prof. G. Suckow im Bd. LI.

Seite 284 Z. 10 von oben sind nach dem Worte Raumerfüllung die Worte einzuschalten: *theils eine Unvollzähligkeit untergeordneter Gestalten.*
Ebendas. Z. 12 v. ob. l. *betrafen* st. betroffen.
Seite 285 Z. 13 v. ob. l. $(=\infty O \infty . O)$ st. $(=\infty O \infty)$.
Ebendas. in der Anmerkung Z. 3 v. u. l. *des* st. der.
Die am Schlusse des Aufsatzes citirte, aber weggelassene Anmerkung lautet: *Auch giebt es Quarzkrystalle aus Graubünden, welche auf diese Weise bizarr gekrümmt sind.*

Zum Aufsatz des Hrn. Russegger in diesem Bande.

Seite 182 l. *Dschebel el Teltsch* st. Dschebel el Keltsch.
Ebendas. l. *Stückgebirge* st. Rückgebirge.
Seite 185 l. *Dschebel el Tyh* st. Tyf.
Ebendas. *Retime* st. Repime.

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIII.

I. *Ueber die Schlagweite der elektrischen Batterie; von Peter Riefs.*

Die Entladung einer elektrischen Batterie geschieht gewöhnlich in der Weise, dafs man, während das eine Ende eines leitenden Bogens an der äufseren Belegung der Batterie anliegt, das andere Ende mit der inneren Belegung oder einem metallischen Fortsatze derselben in Berührung zu bringen sucht. Ehe aber die Berührung eintritt, entsteht ein Funke zwischen den genäherten Metallflächen, und der gröfste Theil der Ladung der Batterie ist verschwunden; die Entfernung der Flächen von einander im Augenblicke, wo der Funke zwischen ihnen sichtbar wird, heifst die *Schlagweite* der Batterie. — Da die Batterie durch den in der Schlagweite befindlichen Leiter nicht gänzlich entladen wird, so mufs bei gröfserer Annäherung dieses Leiters an die innere Belegung wiederum ein Punkt eintreten, an welchem eine Entladung stattfindet, und es wird sich daher eine zweite, dritte Entfernung angeben lassen, in welche gelangt, das Ende des Schliefsungsbogens von der rückständig geladenen Batterie einen Funken empfängt. Wir wollen diese nachfolgenden Entladungen zuvörderst bei Seite lassen, und überhaupt unter Schlagweite nur die erste oder Hauptschlagweite verstehen.

Im 40sten Bande dieser Annalen, S. 333, habe ich aus früher vorliegenden und eigenen Versuchen gezeigt, dafs die Schlagweite der Batterie proportional der Dichtigkeit der in derselben angehäuften Elektricitätsmenge, zugleich aber abhängig von der Form der Flächen ist, zwischen welchen der Entladungsfunke überspringt. Be-

Digitized by Google

zeichnet man mit d die Schlagweite, mit q die Elektricitätsmenge, mit s die Gröfse der Fläche, auf der sie angehäuft ist, so hat man den Ausdruck:

$$d = b\frac{q}{s},$$

in welchem b die Schlagweite für die zur Einheit gewählte Ladung angiebt. Diese Constante b ist veränderlich mit der Gestalt und der gegenseitigen Stellung der beiden Metallflächen, zwischen welchen der Entladungsfunke auftritt, wodurch denn die Nothwendigkeit gegeben ist, diese Stellung niemals durch die Hand, sondern durch eine mechanische Vorrichtung zu bewirken, wenn man des Erfolgs eines Versuchs an der Batterie sicher seyn will.

Die Schlagweite ist nothwendig mit der elektrischen Entladung verknüpft und nach bestimmten Gesetzen von der Ladung abhängig, so dafs man durchaus keinen Grund hat, dieselbe zu beschränken und künstlich zu modificiren. Es ist daher als Mifsgriff zu bezeichnen, wenn ein Beobachter die Entladung der Batterie dadurch regelmäfsiger zu machen glaubte, dafs er eine dünne Glasplatte auf den Fortsatz der inneren Belegung legte, die durch ein darauf fallendes Stück des Schliefsungsbogens vor der Entladung zertrümmert werden mufste; ein Verfahren, dem auch die schädlichen Folgen auf dem Fufse gefolgt sind.

Diese wenigen Bemerkungen genügen zur Kenntnifs der Schlagweite, so weit sie bei den Batteriewirkungen in Betracht kommt; ein anderes aber und nicht geringes Interesse bietet die Erscheinung an ihr selbst dar, deren genauere, bisher gänzlich vernachlässigte Untersuchung ich durch die folgende Mittheilung eingeleitet zu haben wünsche.

Schon sehr frühe wurde die Aufmerksamkeit der Beobachter auf die Erscheinungen gelenkt, welche die Entladung der Batterie begleiten und mit der Schlagweite

Digitized by Google

in Verbindung zu stehen scheinen, auf den Entladungsfunken nämlich und den durch ihn hervorgebrachten Schall. Es konnte Keinem entgehen, dafs der Glanz des Funkens und die Stärke des Schalls bei gleichbleibenden Endflächen, zwischen welchen der Funke überspringt, veränderlich ist, sowohl mit der Dichtigkeit der Elektricität in der Batterie als mit der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens. Die Aenderung der Schlagweite nach der Dichtigkeit der angesammelten Elektricität wurde durch Lane und Volta aufgezeigt; über die Schlagweite aber bei veränderter Beschaffenheit des Schliefsungsbogens wurden keine oder nur ungenügende Messungen angestellt. So viel mir bekannt, liegen nur die Versuche von Heller vor, der eine Leidener Flasche durch einen Bogen entlud, der entweder ganz metallisch oder durch einen mit Wasser benetzten Papierstreifen unterbrochen war [1]). Bei dem ganz metallischen Bogen bezeichnet er den Entladungsfunken als weifs, lang und knallend, bei dem unterbrochenen als roth, dumpfschallend und klein, und will die Länge des Funkens mit zunehmender Länge des eingeschalteten Papierstreifens abnehmend gefunden haben. Diese, nur beiläufig gegebene Behauptung über die Länge des Funkens ist seitdem häufig wiederholt worden, und wahrscheinlich ist sie es, die zu der Verallgemeinerung in der neuen Ausgabe des Gehler'schen phys. Wörterbuchs geführt hat. Es wird dort [2]) die Schlagweite, in der die Entladung der Batterie zu Stande kommt, durch die Formel $\frac{T}{L}$ ausgedrückt, wo T die freie Spannung der inneren Belegung, L den Leitungswiderstand in der ganzen Strecke der leitenden Verbindung von einer Belegung zur andern bezeichnet. Die folgenden Versuche werden zeigen, dafs diese Annahme, wie selbst die spe-

1) Gilbert's Annalen, Bd. VI S. 249.
2) Bd. VIII S. 529.

Digitized by Google

ciellere Heller'sche Behauptung nicht in der Natur begründet ist.

Ich verband die innere Belegung einer elektrischen Batterie durch einen $1\frac{1}{2}$ Fufs langen $\frac{1}{4}$ Linie dicken Kupferdraht mit einem verticalen, auf einer dünnen Glasstange isolirten Messingzapfen, dem in derselben Höhe ein gleicher Zapfen gegenüberstand, dessen Fufs auf einem Metallschlitten befestigt war. Die beiden Zapfen (an welchen Fortsätze mit Druckschrauben zur Befestigung der Drähte angebracht waren), und die auf dieselben gesteckten Metallkörper wurden durch eine Mikrometerschraube gegen einander bewegt, wodurch die Entfernungen, in welchen der Entladungsfunke überspringen mufste, genau gemessen werden konnten. Ich werde diese Vorrichtung mit dem Namen *Funkenmikrometer* bezeichnen. Der äufsere Zapfen wurde durch einen 1 Fufs langen $\frac{1}{4}$ Linie dicken Kupferdraht mit dem einen messingenen Arme (7″ lang 2‴,8 dick) eines gut isolirten Henley'schen Ausladers in Verbindung gesetzt, von dessen anderem Arme ein 8 Zoll langer $\frac{1}{2}$ Linie dicker Kupferdraht unmittelbar zur äufseren Belegung der Batterie führte. Die freien Enden der Arme des Ausladers hatten Druckschrauben, in welchen die später zu nennenden Verbindungsstücke angebracht wurden. Zur Messung der angehäuften Elektricitätsmenge führte (wie früher beschrieben worden) ein Draht von der äufseren Belegung der Batterie zu der Maafsflasche. Zwischen den Armen des Henley'schen Ausladers wurde nun entweder ein, 4 Linien langer $\frac{1}{2}$ Linie dicker, Kupferdraht befestigt, oder ein Platindraht von 102 Zoll Länge 0,052 Linie Dicke, oder endlich eine mit destillirtem Wasser gefüllte Glasröhre von 8,3 Zoll Länge 4,5 Linien Dicke, deren Enden durch Kupferfassungen geschlossen waren, von welchen kurze Spitzen in das Innere der Röhre hineinragten. Je nach diesen Einschaltungen bot der Schliefsungsbogen der Elektricität eine sehr vollkommene, eine

Digitized by Google

metallische unvollkommene, oder eine feuchte, sehr unvollkommene Leitung. Auf die Zapfen des Funkenmikrometers wurden zwei messingene Kugeln von 6‴,25 Durchmesser aufgesteckt, die in verschiedene Entfernungen (d) von einander gestellt wurden (die Einheit für d ist $\frac{1}{2}$ Linie genommen). Die folgende Tabelle giebt die Beobachtungen der zu bestimmten Schlagweiten gehörigen Elektricitätsmengen bei Anwendung der verschiedenen Schliefsungsbogen; sie sind Mittel aus drei nahe übereinstimmenden Versuchsreihen. Die Kugeln der Maafsflasche standen hier, wie in der Folge, 0,3 Linie von einander entfernt, um die Zählung der Elektricitätsmengen möglichst sicher zu machen.

Taf. I. Elektricitätsmengen bei bestimmter Schlagweite.

		Einschaltung in den Schliefsungsbogen.		
		Kupferdraht 4 Linien.	Platindraht 102 Zoll.	Wasserröhre.
Flaschenzahl s.	Schlagw. d.	Elektr. Menge q.	q.	q.
3	1	6	6	6
	2	10,2	10,5	10,5
	3	15	15	14,5
4	1	8	8	8
	2	14,5	14	14
	3	21,5	19,7	19,5
5	1	10	10	11
	2	18	19	19
	3	27	25,5	26
Schlagweite für Einheit der Ladung. b		0,55	0,55	0,55

Man findet die Beobachtungen in fast vollkommener Uebereinstimmung, und die Schlagweite für die Einheit der Ladung der Batterie ganz dieselbe, der Schliefsungsbogen mag die Elektricität besser oder schlechter leiten; vorausgesetzt, dafs die Flächen, zwischen welchen

Digitized by Google

die Entladung stattfindet, unverändert bleiben. Die Constante b in dem Ausdrucke $d = b\frac{q}{s}$ wird durch Aenderung der Dimensionen oder des Stoffes des Schliefsungsbogens nicht verändert. Wir haben hiermit die Widerlegung der bisherigen Annahme und den Satz gewonnen:

Die Schlagweite der elektrischen Batterie ist gänzlich unabhängig von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens.

Da von der mehr oder minder leitenden Beschaffenheit des Schliefsungsbogens der Glanz des Entladungsfunkens und die Stärke des ihn begleitenden Schalles abhängt, so ist es leicht, an der Batterie Funken von derselben Länge, aber den verschiedensten Merkmalen zu erhalten. Fünf Flaschen der Batterie gaben bei einer gewissen Ladung und bei Anwendung des Kupferdrahtes $1\frac{1}{2}$ Linien lange Funken von einem unerträglichen Glanze mit einem schmetternden Knalle, während bei Anwendung des Platindrahtes ein Funke derselben Länge mit schwachem Lichte und dumpfen Schalle erhalten wurde, und die Wasserröhre einen kaum merkbaren Funken erscheinen liefs.

Die Tafel zeigt, dafs diese so verschiedenartigen Entladungserscheinungen von derselben Elektricitätsmenge *erzeugt* wurden; wohl aber kann der Zweifel entstehen, ob während derselben dieselbe Elektricitätsmenge *vernichtet* worden ist. Ich habe oben bemerkt, dafs nach der Entladung in der Schlagweite die Batterie noch geladen bleibt, und dafs man bei gröfserer Nähe der Entladungsflächen einen zweiten Funken enthält. Um in einigen der mitgetheilten Versuche diese zweite Entladung herbeizuführen, mufsten die beiden Kugeln des Funkenmikrometers so nahe gerückt werden, dafs sich nicht hoffen liefs, in dieser Weise die rückständige Ladung mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Man erreicht diefs aber leicht dadurch, dafs man nach der ersten Entladung

Digitized by Google

in der Schlagweite die Batterie auf's Neue ladet, und so eine zweite Entladung in derselben Weite herbeiführt, wo der Unterschied der hierbei angewandten Elektricitätsmengen auf die rückständige Ladung schliefsen läfst. Ich will zuerst die Versuche über diese zweite Ladung anführen bei ganz metallischem Schliefsungsbogen, da in diesem Falle die Batterie ihre einfachste normale Einrichtung besitzt. Es wurde die Batterie, wie oben beschrieben, angewandt, in einer Versuchsreihe mit Einschaltung des kurzen Kupferdrahts, und des langen Platindrahts in der andern. Die Ladung der Batterie geschah sorgfältig, bis zur Erscheinung des Funkens zwischen den Mikrometerkugeln; alsdann wurde die äufsere Belegung der Batterie einen Augenblick mit dem zum Zinkdache führenden Kupferstreifen verbunden, und somit auch die Maafsflasche entladen; alsdann aber die zweite Ladung bewirkt, deren Elektricitätsmenge, in sofern sie zugeführt und gemessen wurde, in der folgenden Tafel enthalten ist.

Taf. II. Zugeführte Elektricitätsmenge der zweiten Ladung.

		Einschaltung in d. Schliefsungsbogen	
		Kupferdraht 4‴.	Platindraht 102‴.
Flaschenzahl *s.*	Schlagweite *d.*	Elektricitätsmenge *q'.*	*q'.*
3	1	5	5
	2	8,8	8,7
	3	13	12,5
4	1	6,5	6,5
	2	12,5	11,7
	3	17	17
5	1	9	9
	2	15	16,5
	3	22,5	22,5
Schlagweite für Einheit der Ladung *b'*		0,65	0,65

Digitized by Google

Die Versuche werden durch den Ausdruck $d = 0{,}65\frac{q}{s}$ genügend wiedergegeben, wodurch gezeigt ist, dafs die rückständige Elektricitätsmenge stets denselben Theil der anfänglichen Ladung ausmacht und das Verfahren gerechtfertigt wird, statt einzelne Beobachtungen die Mittelwerthe mehrerer mit einander zu vergleichen.

Die Elektricitätsmengen, welche bei den verschiedenen Schliefsungsbogen hinzugebracht werden mufsten, um eine zweite Entladung in derselben Weite zu bewirken, stimmen vollkommen mit einander überein, es folgt also dafs dieselbe Elektricitätsmenge bei der Entladung vernichtet wird, es mag nun der sonst gut leitende Schliefsungsbogen durch einen 4 Linien langen $\frac{1}{2}$ Linie dikken Kupferdraht oder durch einen 102 Zoll langen 0,052 Linie dicken Platindraht verlängert seyn. Der Verzögerungswerth dieser beiden Verlängerungen ist sehr verschieden; der Unterschied dieses Werthes in den beiden Fällen ist so grofs, als ob man einen und denselben Draht einmal 4 Linien, das andere Mal 5017 Fufs lang genommen hätte. Würde man also Drähte solcher Länge successiv zu dem Schliefsungsbogen hinzusetzen, so liefse sich noch kein Unterschied in der Elektricitätsmenge finden, die bei der Entladung in der Schlagweite verschwindet. Ob bei noch gröfseren Unterschieden in der Leitungsfähigkeit des Schliefsungsbogens, oder bei einer feineren Methode, die rückständige Ladung zu bestimmen, ein solcher Unterschied gefunden würde, kann hier dahingestellt bleiben; für die gewöhnlichen Batterieentladungen und die dabei vorkommenden Aenderungen des Schliefsungbogens gilt der Satz:

Die Elektricitätsmenge, welche bei Entladung der Batterie in der Schlagweite verschwindet, ist merklich dieselbe, der Schliefsungsbogen mag aus besser oder schlechter leitenden Metalldrähten zusammengesetzt seyn.

Digitized by Google

Dafs die in der Schlagweite verschwindende Elektricitätsmenge den bei weitem gröfsten Theil der Ladung der Batterie ausmacht, ergiebt sich aus den in den beiden Tabellen mitgetheilten Versuchen, da in der ersten Tabelle die vollständige, zur Entladung nothwendige Elektricitätsmenge, in der zweiten die nach der ersten Entladung in die Batterie geführte Menge enthalten ist. Wir haben mit b und b' die Constanten bezeichnet, nach welchen die vollständige und die nach der ersten Entladung fehlende Elektricitätsmenge berechnet wird; die vollständige Menge ergiebt sich für die Einheit der Oberfläche und der Schlagweite $\frac{1}{b}$, die nach der Entladung fehlende $\frac{1}{b'}$, so dafs $\frac{b}{b'}$ den Theil ausmacht, der von der vollständigen Ladung in der Schlagweite verschwunden ist. Diesen Bruch geben die mitgetheilten Versuche $= \frac{11}{13}$, und ich habe in vielen, bei sehr verschiedenen atmosphärischen Zuständen angestellten Versuchen dafür einen nur wenig abweichenden Werth gefunden. Die Versuche wurden in einem geheitzten, sehr trocknen Locale angestellt, wie denn Trockenheit der Luft und der isolirenden Stützen des Apparats überhaupt ein Erfordernifs für elektrische Veruche ist. Die Kugeln, zwischen welchen die Entladungsfunken übergehen, können nicht gut kleiner genommen werden, als oben geschehen, da sonst ein Ausströmen der Elektricität während der Ladung stattfinden würde; eine Vergröfserung dieser Kugeln hat auf den Theil der während der Entladung verschwundenen Elektricität keinen merklichen Einfluſs, wie aus den folgenden Versuchen erhellt. Es wurden auf die Zapfen des Funkenmikrometers statt der Kugeln zwei Messingscheiben von $8\frac{1}{6}$ Linien Durchmesser aufgesetzt, die einander nicht ganz parallel standen, so dafs die Entladung stets an derselben Stelle der Scheiben nahe dem Rande stattfand. Es wurde zuerst die vollständige La-

Digitized by Google

dung q beobachtet, und sodann die Elektricitätsmenge q', die nach der ersten Entladung in die Batterie geführt werden mufste, um eine zweite Entladung in derselben Schlagweite zu bewirken.

Taf. III. Elektricitätsmenge bei bestimmter Schlagweite zwischen Scheiben.

Flaschenzahl s.	Schlagweite d.	Ganze Ladung Elektr. Menge q.	Hinzukommende Ladung. q'.
3	1	5,0	4
	2	9,5	8
	3	13,5	11,5
4	1	6,5	6
	2	12,5	11
	3	19	16
5	1	8,5	7,5
	2	17	14
	3	24	20,5
Schlagweite für Einheit der Ladung		$b=0{,}62$	$b'=0{,}73$

Die in der Schlagweite verschwundene Elektricitätsmenge ist hier $\frac{6}{7}\frac{3}{3}$ der anfänglichen Ladung, also nur wenig gröfser als bei den Kugeln. Ich setzte die Kugeln wieder auf die Zapfen, verband aber die Arme des Henley'schen Ausladers mit zwei Metallkugeln (die eine von 5‴,7, die andere von 4‴,4 Durchmesser), die, auf Glasstäben isolirt, 0,3 Linien von einander entfernt standen. Es wurde hierdurch ein durchbrochener Schliefsungsbogen gebildet, so dafs der Entladungsfunke in der Schlagweite zwischen den Kugeln des Mikrometers und zwischen den 0‴,3 von einander entfernten Kugeln des Ausladers überspringen mufste. Die Schlagweite für die Einheit der Ladung wurde begreiflich durch die Unterbrechung des Schliefsungsbogens verringert, aber die in derselben verschwundene Elektricitätsmenge hatte fast dasselbe Verhältnifs zu der vollständigen Menge wie frü-

Digitized by Google

her bei continuirlicher Schliefsung, welches die folgende Tafel zeigt.

Taf. IV. Elektricitätsmenge bei bestimmter Schlagweite und durchbrochenem Schliefsungsbogen.

Flaschenzahl *s.*	Schlagweite *d.*	Ganze Ladung Elektr. Menge *q.*	Hinzukommende Ladung *q'.*
3	1	7,5	6
	2	13	11
	3	18	15
4	1	8	7
	2	16	13
	3	22	19
5	1	12	10
	2	21	18
	3	28	25
Schlagweite für Einheit der Ladung		$b=0{,}48$	$b'=0{,}57$

Die in der Schlagweite verschwundene Elektricitätsmenge betrug hier $\frac{1}{15}$ der anfänglichen Ladung. Wir haben

	in der Schlagweite verschwundene Elektricitätsmenge.
bei den Kugeln	0,846
- - Scheiben	0,849
bei dem durchbrochenen Schliefsungsdraht	0,842 der ganzen Ladung.

Diese Elektricitätsmenge hat bei den so verschiedenen Anordnungen des Schliefsungsbogens nahe dasselbe Verhältnifs zu der ganzen Ladung, und es kann daher als bewiesen genommen werden: wenn die hier gebrauchte Batterie mittelst eines metallischen Schliefsungsbogens durch Annäherung zweier Kugeln entladen wird, *so verschwinden nahe* $\frac{1}{15}$ *der ganzen Ladung, während die Kugeln in der Schlagweite auseinanderstehen.*

Digitized by Google

Bei dem gewöhnlichen Entladungsverfahren, in welchem eine Kugel einer andern, mit dem Innern der Batterie verbundenen Kugel bis zur Berührung genähert wird, geschieht daher Folgendes: Wenn die bewegliche Kugel in eine Entfernung von der festen gekommen ist, die von der Ladung der Batterie bestimmt wird, tritt eine Entladung ein, bei welcher $\frac{11}{13}$ der Ladung verschwinden; es sey diese Entfernung d. Die bewegliche Kugel wird sodann sich der festen nähern ohne Entladung, die erst in der Entfernung $\frac{7}{13} d$ stattfinden kann, bei welcher $\frac{11}{13} \cdot \frac{7}{13}$ oder ungefähr $\frac{3}{7}$ der anfänglichen Ladung verschwinden. Die Kugel erhält dann in der Entfernung $(\frac{7}{13})^2 d$ die Entladung von $\frac{11}{13}(\frac{7}{13})^2$ oder ungefähr $\frac{15}{49}$ der anfänglichen Ladung und so fort. Die bewegliche Kugel ist während der einzelnen Entladungen als ruhend angenommen, da die Ausgleichung der Elektricität mit einer Geschwindigkeit geschieht, die in keinem Verhältnisse zu der der entladenden Kugel steht, mag diese mit der Hand oder einem Mechanismus in Bewegung gesetzt seyn. Bei den kleinen Werthen der Schlagweite d in den Batterieversuchen werden selten mehr als drei Entladungen beobachtet werden können. In den oben mitgetheilten Versuchen betrug die gröfste Schlagweite $1\frac{1}{2}$ Linie, so dafs, wenn die Kugeln des Funkenmikrometers fortwährend genähert werden, die Entladungen eintreten in den Entfernungen

1,5 0,23 0,035 0,0055 einer Pariser Linie,

von welchen schon die dritte Entfernung nicht mehr von der Berührung der Kugeln zu unterscheiden ist. Auch geschehen diese Entladungen mit abnehmend so geringen Elektricitätsmengen, dafs bei Versuchen über eine Wirkung der Batterieentladung keine Entladung nach der zweiten von merkbarem Einflufs auf das Resultat seyn kann.

Bei dem gewöhnlichen Entladungsverfahren mit der beweglichen Kugel wird also der Schliefsungsbogen er-

Digitized by Google

griffen von zwei oder mehren Entladungen, die in einer geraumen meſsbaren Zeit hinter einander erfolgen, der Zeit nämlich, welche die Kugel gebraucht, um von einer Entfernung in die nächstfolgende zu gelangen. Aber auch jede einzelne Entladung geschieht nicht instantan, bei der ersten Entladung z. B. werden die $\frac{1}{13}$ der Ladung nicht in einem Acte, sondern successiv durch den Schlieſsungsbogen vernichtet, wenn auch der Zeitraum, in dem dieſs geschieht, in keinen Betracht gegen die Zeit kommt, welche die erste Entladung von der zweiten scheidet. Diese successive Vernichtung der Ladung ergiebt sich aus dem bekannten Versuche, daſs wenn durch die Entladung ein Theil des Schlieſsungsbogens zerstört wird, in der Batterie eine viel gröſsere Elektricitätsmenge zurückbleibt, als wenn der Schlieſsungsbogen unversehrt geblieben ist, sie erhält einen schärferen Beleg in den folgenden Versuchen.

Wir haben oben gesehen, daſs bei Einschaltung einer Wassersäule in den Schlieſsungsbogen die Schlagweite für eine bestimmte Ladung ganz dieselbe ist, wie bei ganz metallischer Schlieſsung; ein Beweis, daſs die Entladung veranlaſst wird allein durch den elektrischen Zustand der beiden Metallkugeln, zwischen welchen der Funke überspringt. Würde nun aber bei dem ersten Erscheinen des Funkens die ganze zur Entladung geeignete Elektricitätsmenge vernichtet, so müſste bei gleicher Schlagweite diese Menge bei der Schlieſsung durch Metall und durch Wasser dieselbe seyn, welches keineswegs der Fall ist. Die folgende Tabelle giebt die anfängliche und spätere Ladung bei Einschaltung der oben beschriebenen Wasserröhre in den Schlieſsungsbogen.

Digitized by Google

Taf. V. Elektricitätsmenge für bestimmte Schlagweite bei Einschaltung einer Wasserröhre in den Schliefsungsbogen.

Flaschenzahl s.	Schlagweite d.	Ganze Ladung Elektr. Menge q.	Hinzukommende Ladung q'.
3	1	6	3,5
	2	10,5	7
	3	14,5	10,5
4	1	8	4,5
	2	14	9
	3	19,5	13,5
5	1	11	5
	2	19	11,7
	3	26	17
Schlagweite für Einheit der Ladung		$b=0{,}55$	$b'=0{,}88$

Hier sind von der ganzen Ladung $\frac{5}{8}$ in der Schlagweite verschwunden und $\frac{3}{8}$ in der Batterie zurückgeblieben. Zwischen denselben Kugeln entladen, hat die Batterie bei ganz metallischer Schliefsung in derselben Schlagweite $\frac{11}{13}$ ihrer Ladung verloren und $1\frac{2}{13}$ zurückbehalten. Es ist daher der Rückstand in der Batterie durch Einwirkung der im Schliefsungsbogen befindlichen Wassersäule mehr als doppelt so grofs geworden; eine Einwirkung, die, den bisherigen Erfahrungen zufolge, erst *nach* dem Ausbruche der Entladung thätig gewesen ist. Es folgt hieraus:

Bei der Entladung der Batterie in der Schlagweite wird die Elektricität derselben successiv vernichtet.

Diese successive Vernichtung des gröfsten Theils der angesammelten Elektricitätsmenge bei derselben Entfernung der entladenden Kugeln ist durch die bekannte Erfahrung erklärlich, dafs die Schlagweite einer bestimmten elektrischen Entladung vergröfsert wird durch Verdünnung der Luft, die der Funke durchbricht. Ist nämlich der kleinste Theil der zu entladenden Elektricitäts-

Digitized by Google

menge verschwunden, so würde, wenn die Dichtigkeit der Luft zwischen den Kugeln dieselbe geblieben wäre, eine kleinere Entfernung der Kugeln nöthig seyn, um die folgende Entladung zu bewirken. Wird hingegen, wie man zugeben muſs, die Luft durch den ersten Funken verdünnt, so kann der zweite Funke übergehen, und da dieser wiederum eine Verdünnung der Luft bewirkt, der dritte, und so fort, bis die Ladung in der Batterie so schwach geworden ist, daſs der Uebergang der Elektricität in der constanten Entfernung der Kugeln nicht mehr stattfinden kann. Hat die Entladung aufgehört, so daſs wieder der Zwischenraum zwischen den Kugeln mit Luft von der gewöhnlichen Dichtigkeit erfüllt ist, so wird die Entladung nur bei einer bedeutend kleineren Entfernung der Kugeln stattfinden können, welche Entfernung, wie oben gezeigt worden, zur früheren im Verhältniſs der zurückbleibenden Ladung zur anfänglichen steht. Bei einer gewissen Ladung muſs z. B., wenn der Schlieſsungsbogen ganz metallisch ist, die Entfernung der Kugeln von 1,5 auf 0,23, und wenn eine Wassersäule die Schlieſsung unterbricht, von 1,5 auf 0,56 Linie vermindert werden, um die neue Entladung möglich zu machen. Die Ungleichheit der Elektricitätsrückstände in diesen beiden Fällen, und damit die Wirkung der eingeschalteten Wasserröhre, bedarf noch einer besonderen Erörterung. Da die Entladung der Batterie unzweifelhaft von dem elektrischen Zustande der Kugeln abhängt, zwischen welchen der Funke überspringt, so muſs es auffallen, daſs bei Einschaltung der Wasserröhre an einer entfernten Stelle des Schlieſsungsbogens, durch welche der Zustand der Kugeln unmittelbar nicht geändert wird, die Menge der zurückbleibenden Elektricität mehr als doppelt so groſs ist, als bei ganz metallischer Schlieſsung. Es ist indeſs Folgendes zu berücksichtigen.

Der vollkommene Ladungszustand einer Batterie besteht darin, daſs ihre beiden Belegungen Elektricität ver-

Digitized by Google

schiedener Art enthalten, deren Mengen ein ganz bestimmtes (von Dicke und Beschaffenheit des zu den Flaschen gebrauchten Glases abhängiges) Verhältnifs zu einander haben. Bei der allmäligen Ladung oder Entladung der Batterie ist diefs Verhältnifs in jedem Momente dasselbe, und die Batterie geht auf- oder absteigend durch verschieden starke, aber gleich vollkommene Ladungen hindurch, wobei jeder Ladung eine Schlagweite zukommt, die proportional der angesammelten Elektricitätsmenge ist. Anders verhält es sich bei der Entladung durch den Schliefsungsbogen. Indem von der inneren Belegung zur äufseren (als deren Fortsatz der Schliefsungsbogen zu betrachten ist) Elektricität übergeht, verschwindet auf jeder der beiden Belegungen genau dieselbe Menge Elektricität, das Verhältnifs der beiden Elektricitätsmengen kann nicht mehr fortbestehen, und die Batterie geht daher in einen Zustand unvollkommener Ladung über, der sich mehr und mehr dem Zustande der einzeln stehenden elektrisirten Fläche nähert. Hierbei nimmt die Schlagweite in geringerem Verhältnifs ab, als die Menge der in der Batterie befindlichen Elektricität. Man übersieht leicht, dafs wenn anfänglich die Elektricitätsmenge der inneren Belegung 1, die der äufseren m war (so dafs das Verhältnifs m die vollkommene Ladung bedingt), im Augenblick, wo die Quantität p von der inneren Belegung verschwunden ist, die Schlagweite für den vollkommenen Ladungszustand in dem Verhältnisse $(1-p)$, für den unvollkommenen in dem Verhältnisse $\left(1-\frac{p}{1+m}\right)$ abgenommen haben mufs. Wäre es möglich die Batterie und den Schliefsungsbogen vollkommen zu isoliren, so würde, ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens, nur die letztere (geringere) Abnahme stattfinden können. Da der Apparat aber nothwendig von fremden Körpern gestützt ist, so tritt während der Entladung eine Aenderung seines elektrischen Zustandes ein,

Digitized by Google

ein, indem die äufsere Belegung den fremden Körpern die Elektricität entzieht, die sie zur Herstellung des Verhältnisses *m* bedarf. Hierdurch nimmt die Schlagweite der auf der inneren Belegung angesammelten Elektricität schneller ab, und die Entladung wird im Allgemeinen früher aufhören, als es ohne diese Rückkehr der Batterie in den vollkommenen Ladungszustand der Fall seyn würde. — Die Zeit, in der die äufsere Belegung Elektricität von den umgebenden Körpern aufnimmt, mufs sehr grofs seyn gegen die, in welcher die Entladung durch sehr lange und dünne Metalldrähte fortschreitet, da sich oben (s. Taf. II) kein merklicher Unterschied in der Menge der zurückbleibenden Elektricität fand bei Anwendung des kurzen Kupferdrahts und des langen Platindrahts. Wohl aber kommt diese Zeit in Betracht, wenn das Fortschreiten der Entladung im Schliefsungsbogen durch eine eingeschaltete Wasserröhre verlangsamt ist; die Batterie kann sodann in den Zustand der vollkommenen Ladung zurücktreten, ehe die durch die Schlagweite bedingte Elektricitätsmenge von der inneren Belegung gänzlich verschwunden ist. Hiermit erklärt sich der Fall des obigen Beispiels, dafs eine gewisse Elektricitätsmenge bei Einschaltung der Wassersäule nicht mehr den Luftraum zwischen den Kugeln durchbrechen konnte, obgleich durch denselben Raum eine viel kleinere Menge hindurchging, wenn der Schliefsungsbogen ganz metallisch war. Offenbar befand sich die gröfsere Menge in dem Zustande einer viel vollkommneren Ladung als die kleinere.

Man hat sich bisher die Entladung der Batterie durch ein Uebergehen der anfänglichen Ladung zu schwächeren aber vollkommenen Ladungen anschaulich gemacht, so dafs es nöthig erscheint den Satz herauszuheben:

Von dem ersten Momente der Batterie-Entladung an ist die Bedingung der vollkommenen Ladung aufge-

Digitized by Google

hoben, das bestimmte Verhältnifs nämlich der Elektricitätsmengen beider Belegungen.

Es sind noch zum Schlufs einige Worte zu sagen über die Erscheinungen, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchung abgaben, über Licht und Knall, welche die Entladung begleiten. Diese Erscheinungen stehen in keinem Zusammenhange mit der Schlagweite. Sie sind abhängig von Dichtigkeit und Menge der Elektricität in der Batterie, die Schlagweite hingegen hängt nur von der ersten ab, sie ändern sich mit der Beschaffenheit des Schliefsungsbogens, welche für die Schlagweite gleichgültig ist, und endlich können sie variiren, wenn auch die Menge der während der Entladung vernichteten Elektricität dieselbe bleibt. Es läfst sich aber von der Stärke des Lichts und Knalls auf eine bekannte Wirkung der Entladung schliefsen. Denkt man sich nämlich einen constanten Draht im Schliefsungsbogen, so wird die Erwärmung dieses Drahtes durch die Entladung mit der Stärke des Entladungsfunkens und Knalles gleichmäfsig vermehrt oder vermindert gefunden werden. Diese Analogie der Entladungserscheinungen und der Erwärmung erstreckt sich weiter als aus den oben beigebrachten Versuchen entnommen werden kann. Ich habe früher gezeigt, dafs die Erwärmung im Schliefsungsbogen ungeändert bleibt oder bedeutend vermindert wird, je nach der Schliefsung eines Nebendrahtes, und auch in diesen Versuchen zeigt sich eine ganz analoge Aenderung der Stärke der Entladungserscheinung. Ich gebrauchte die beiden grofsen Inductionsspiralen (diese Annal. Bd. LI S. 185), und verband die Hauptspirale einerseits mit der äufseren Kugel des Funkenmikrometers, andererseits mit der äufseren Belegung der Batterie. Die Nebenspirale, die in 2 Linien Entfernung von der Hauptspirale stand und von ihr durch eine Glastafel getrennt war, blieb zuerst offen und wurde dann durch einen 6 Zoll langen Kupferdraht geschlossen. In beiden Fällen trat, als die

Digitized by Google

Elektricitätsmenge 19 aus vier Flaschen durch die Hauptspirale entladen wurde, die Entladung bei einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ Linie der Mikrometerkugeln ein, und Funke und Knall waren sehr stark. War hingegen die Nebenspirale durch einen 102 Zoll langen 0,052 Linie dicken Platindraht geschlossen, so blieb zwar die Schlagweite der früheren Ladung dieselbe, aber Funke und Knall bei der Entladung erschienen ausnehmend geschwächt. In einer früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dafs in den beiden ersten Zuständen der Nebenspirale die Erwärmung im Hauptdrahte gleich war, sehr verringert aber bei der dritten Anordnung gefunden wurde. — Es besteht eine unverkennbare Analogie zwischen der Erwärmung im Schliefsungsbogen und der Stärke der Entladungserscheinungen, und man wird dagegen nicht die Versuche aufführen wollen, die ich früher (diese Annal. Bd. XXXIII S. 82) mitgetheilt habe. Wenn nämlich der Entladungsfunke durch verschiedene feste Nichtleiter (Kartenpapier, Glas, Glimmer) hindurchbrechen mufs, so findet man die Erwärmung im Schliefsungsbogen desto kleiner, je glänzender und heftiger Funke und Knall bei der Entladung erscheinen. Man sieht leicht, dafs hier die Entladung mit einer theilweisen Zerstörung des Schliefsungsbogens beginnt, und dafs die Heftigkeit der dabei entstehenden Explosion nothwendig mit der Festigkeit und Masse der zerstörten Theile variiren mufs. Diese Fälle bleiben daher von dem folgenden Satze ausgeschlossen.

Bei der Entladung der Batterie durch Luft hindurch variirt die Stärke des Funkens und Knalles gleichmäfsig mit der Erwärmung eines constanten Drahtes im Schliefsungsbogen.

Ob dieser Erfahrungssatz zur Lösung der schwierigen Frage über die Natur des elektrischen Lichtes überhaupt beitragen kann, ob derselbe die öfter ausgesprochene Ansicht, nach welcher man das elektrische Licht

Digitized by Google

nur als ein secundäres, von einem Verbrennungsprocesse herrührendes, Phänomen betrachtet, zu unterstützen fähig ist, mufs späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

II. *Ueber galvanische Ströme unter gewissen besonderen Verhältnissen, und über sogenannte secundäre galvanische Ströme;*

von C. H. Pfaff in Kiel.

Herr Henrici hat in einem, in dem 47. Bande dieser Annalen, S. 431, eingerückten Aufsatze über die elektrische Polarisirung der Metalle, S. 441, einen Versuch beschrieben, durch welchen das Eintreten eines sogenannten secundären Stromes in entgegengesetzter Richtung von derjenigen des primären oder Hauptstromes, der durch die Schliefsung der Kette gegeben ist, thatsächlich bewiesen seyn soll. Diesen Versuch, mit einigen Abänderungen, hat derselbe Verfasser von Neuem in seiner Schrift über die Elektricität in der galvanischen Kette, und zwar mit grofser Ausführlichkeit von S. 92 bis 98 beschrieben, und dadurch sowohl die Existenz jener secundären Ströme zu beweisen, als eine vollkommen befriedigende Erklärung der Entstehungsart derselben zu begründen geglaubt. Die Ergebnisse jenes allerdings interessanten Versuchs schienen mir so auffallend, und boten so manche Schwierigkeiten für die Volta'sche Theorie dar, dafs ich sogleich beschlofs, diese Versuche mit der gröfsten Sorgfalt und in dem gröfstmöglichen Umfange zu wiederholen. Hiedurch ergaben sich nun mir theils Resultate, die von den Angaben Henrici's wesentlich abwichen, theils bei den von mir vorgenommenen Abänderungen des Versuchs mehrere unerwartete Resultate, welche ich der Aufmerksamkeit der Physiker nicht

Digitized by Google

ganz unwerth halte, da sie über den Gang der Volta'schen Ströme, wenn ihnen mehrere Wege eröffnet sind, einiges Licht verbreiten, und zugleich die Entstehung von Strömen unter Umständen nachweisen, unter welchen sie nach einer zu beschränkten Theorie der Contact-Elektricität nicht zu erwarten gewesen wären.

Der Apparat zur Anstellung dieser Versuche ist höchst einfach, und stimmt vollkommen mit dem von Hrn. Henrici in seiner Schrift über die Elektricität u. s. w. beschriebenen überein. Die lineare Zeichnung, Taf. I Fig. 1, stellt seinen Durchschnitt dar. *ABCD* ist ein passendes gläsernes Gefäfs, auf dessen Boden ein Stück überfirnifster Kork befestigt ist, in welcher die verschiedenen Theile des Apparats hinlänglich fest eingesteckt sind. Diese Theile sind 1) zwei Plättchen, das eine *z* von reinem gewalztem Zink, das andere *k* von Kupfer, die $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Breite haben, etwa $\frac{3}{4}$ Zoll von einander entfernt stehen, und auf deren Mitte, der Länge nach, ein Streifen von Papier angebracht, der oben und unten auf der Rückseite umgeschlagen, und daselbst durch Klebwachs befestigt ist. An dem Papier dieser beiden Plättchen liegen die Drähte von Kupfer, *a*, *b*, das mit dem Kupfer des Plättchens *k* homogen ist, dicht an, und zwischen ihnen befindet sich ein dritter, ihnen ganz homogener Kupferdraht *c*. Diese Kupferdrähte ragen hinlänglich aus dem Glase hervor, um je zwei derselben bequem mit den Enden des Multiplicators verbinden zu können. Zugleich dient ein zum Anfassen aufwärts gebogener horizontaler Kupferdraht, um durch Andrücken auf den oberen Rand der Platten *k* und *z* diese zur galvanischen Kette zu schliefsen, auch gleichzeitig eine metallische Verbindung mit einem der drei Drähte *a*, *b*, *c* einzuleiten und zu unterhalten. Man sieht, dafs dieser Apparat mit demjenigen von Hrn. Henrici vollkommen übereinstimmt. Ich erhielt indessen Resultate, die in wesentlichen Punkten

Digitized by Google

mit denen des Hrn. Henrici nicht übereinstimmten, und die insbesondere *den daraus geführten Beweis* eines secundären Stromes gänzlich über den Haufen werfen. Auch hat mir dieser Apparat zur Anstellung verschiedener Versuche Anlafs gegeben, die zur Aufklärung der hiebei stattfindenden Vorgänge dienen, und welche Herr Henrici anzustellen versäumt hat.

Zur Prüfung der in den verschiedenen Versuchen stattfindenden Ströme bediente ich mich eines Multiplicators von 16000 Fufs Länge von sehr feinem Kupferdraht. Dieser Multiplicator ist auf eine höchst einfache Weise in acht Abtheilungen getheilt, von denen jede mit ihren Enden durch Schraubenzwingen in Kupferdrähten befestigt ist, die oben mit einem Näpfchen versehen sind, von welchem aus durch einen kurzen gebogenen dicken Kupferdraht die Communication mit einem Näpfchen der auf der einen und andern Seite daran gränzenden Abtheilung geschieht. Die verhältnifsmäfsig lange und etwas schwere Magnetnadel ist durch sechs Coconfäden an einem auf dem Gestelle befindlichen gebogenen Messingdrahte aufgehängt, und um den Winkel der Ablenkung genau beobachten zu können, ist die Magnetnadel mit einer andern gleich langen Nadel von Elfenbein durch einen feinen Stift von Messing vollkommen parallel verbunden. Die obere Nadel bewegt sich ganz gleichzeitig und gleichartig mit der zwischen den Windungen des Multiplicators befindlichen Magnetnadel über einer, dicht über den oberen Windungen befindlichen Kreisfläche, auf welcher man also bequem den Ablenkungswinkel ablesen kann. Die Einrichtung dieses Multiplicators gewährt den grofsen Vortheil, dafs man ihn beliebig als einen Multiplicator von 2000, 4000, 6000, 8000 Windungen u. s. f. gebrauchen kann. Bezeichnen wir die Abtheilungen von der einen äufsersten Seite nach der entgegengesetzten mit den Zahlen 1 bis 8, so gewährt diese Einrichtung auch noch

Digitized by Google

den Vortheil, dafs man beliebig am günstigsten und am wenigsten günstig wirkende Combinationen unter einander oder auch diese mit jenen verbinden kann. So hat man also natürlich die stärkste Wirkung, wenn man die beiden innersten Combinationen 4 und 5 mit einander wirken läfst; weniger kräftig wirken schon die Combinationen 3 und 6 mit einander; allein mit 4 und 5 zu vier Abtheilungen combinirt, verstärken sie noch in manchen Fällen die Wirkung 1 und 8 mit einander. Combinirt wirken sie sehr schwach bei Anwendung einfacher galvanischen Elemente mit kleiner Oberfläche und destillirtem Wasser; allein noch höchst kräftig bei Anwendung von 4 bis 6 Plattenpaaren. Indem man den Strom in entgegengesetzter Richtung durch zwei Abtheilungen gehen läfst, kann man die relative Stärke ihrer Wirksamkeit bestimmen. Bei diesem Multiplicator hoben die beiden inneren Abtheilungen 4 und 5 ihre Wirkung auf die Magnetnadel wechselseitig *nicht vollkommen* auf, was sie eigentlich hätten thun müssen, da sie aus einer gleichen Anzahl von Windungen (2000) bestanden, und in einer gleich günstigen Lage gegen die Magnetnadel sich befanden, zum Beweise, dafs die Lage der kräftigeren Abtheilung doch noch etwas günstiger war. Den gröfsten Nutzen für manche Versuche gewährte aber die relative grofse Trägheit der Magnetnadel. Die Folge hievon war, dafs dieselbe in ihren Oscillationen nicht zu weit über den Stand ihres Gleichgewichts, wenn sie zur Ruhe gekommen war, excedirte, dafs sie diesen Zustand der Ruhe viel früher erreichte, und dafs man aus den beiden äufsersten Gränzpunkten ihrer Oscillation jedesmal sogleich mit Sicherheit den Stand ihrer Ruhe bestimmen konnte.

Um bei so schwachen Strömen, wie sie zum Theil in den nachfolgenden Versuchen vorkommen, doch auffallende Resultate zu erhalten, wurde die Schliefsung jedesmal durch die vier inneren Abtheilungen des Multi-

Digitized by Google

plicators also durch 3 bis 6, und demnach durch einen Multiplicator von 8000 Windungen gemacht.

Ich gehe nun zu den Versuchen selbst über, und werde sie mit den Resultaten von Henrici vergleichen.

Die drei Flüssigkeiten, welche ich anwendete, waren zwar nicht alle ganz gleich mit denjenigen des Hrn. Henrici, aber zwei derselben, nämlich sehr verdünnte Schwefelsäure und eine Salmiakauflösung, können als gleichbedeutend mit den von ihm angewandten (verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Kochsalzlösung) angesehen werden, dagegen nahm ich als dritte Flüssigkeit eine verdünnte Auflösung von Kali, deren Vergleichung mit der Säure hier von besonderem Interesse war. Destillirtes Wasser als Flüssigkeit gebraucht, gab so geringe Wirkungen, wenigstens in der ersten Reihe von Versuchen, dafs ich diese nicht weiter verfolgte.

Zur leichteren Vergleichung der Richtung der Ströme wurde die Schliefsung immer so vorgenommen, dafs der dem Kupferplättchen näher gelegene Kupferdraht mit demjenigen Ende des Multiplicators verbunden wurde, mit welchem bei Schliefsung der Hauptkette das Kupferplättchen in metallische Verbindung gesetzt, und die Richtung des so eingeleiteten gewöhnlichen galvanischen Stromes durch eine bestimmte Ablenkung der Magnetnadel bezeichnet war, und so begreiflich der dem Zinkplättchen näher gelegene Draht mit demjenigen Ende des Multiplicators, mit welchem in jenem Normalversuche das Zinkplättchen in Verbindung stand. Bei der Art der Umwicklung unseres Multiplicators war die Ablenkung *westlich*, bei den drei verschiedenen Flüssigkeiten, und betrug im Zustande der Ruhe beinahe gleich viel, nämlich 45°.

Erste Reihe von Versuchen.

Die Hauptkette *kz* war offen, und nach der gewöhnlichen Ansicht war also kein Strom, keine Ablenkung

Digitized by Google

der Magnetnadel zu erwarten, wenn zwei von den drei Drähten *a*, *c*, *b* mit den Enden des Multiplicators verbunden wurden, da nämlich ein vorläufiger Versuch dargethan hatte, dafs bei Abwesenheit der Kupfer- und Zinkplatte je zwei von jenen drei Drähten *a*, *b*, *c* mit den Enden des Multiplicators verbunden, in keiner der drei Flüssigkeiten auch nicht die leiseste Ablenkung bewirkten, wie nach ihrer möglichst vollkommenen Homogenität nicht anders zu erwarten war. Doch entstand, wie Henrici schon beobachtet, bei Anwesenheit jener Platten und bei Verbindung zweier der drei Drähte mit den Enden des Multiplicators ein sehr merklicher Strom. In allen drei Flüssigkeiten war die Ablenkung, wenn *a* und *b*, oder *a* und *c* mit den Enden des Multiplicators verbunden wurde, *westlich*, oder der Strom ging in derselben Richtung durch den Multiplicator, in welcher er durch denselben bei Verbindung des *z* mit *k* durch eben denselben Multiplicator ging, oder der dem *k* näher liegende Kupferdraht *b* oder *c* verhielt sich gegen den dem Zink näher liegenden Kupferdraht *a* negativ. Hierin stimmt also das von mir gefundene Resultat mit dem von Henrici angegebenen überein, der diesen Strom durch das Prädicat normal bezeichnet. Eben so fand ich, wie Henrici, dafs der Strom der Combination *ab* stärker war, als der der Combination *ac*. Im Allgemeinen waren die Ströme sehr schwach, bewirkten im Durchschnitte nur einige Grade, in einem einzelnen Falle doch bei der Combination *ab* in der Salmiakauflösung 30°. In der verdünnten Kalilösung waren sie am stärksten, am schwächsten in der sehr verdünnten Schwefelsäure. Die Combination *cb* zeigte Hrn. H. gar keine Ablenkung, ohne Zweifel weil sein Multiplicator nicht empfindlich genug war; ich erhielt dagegen mit meinem höchst empfindlichen Multiplicator eine sehr bestimmte Ablenkung, *allein eine entgegengesetzte*, wie von den Combinationen *ab* und *ac*,

Digitized by Google

nämlich *eine östliche*, die in der verdünnten Kalilösung am *stärksten war.*

Zweite Reihe von Versuchen.

Hier wurde die Hauptkette *zk* zuerst geschlossen, und dann eine zweite Schliefsung an zweien der Drähte durch den Multiplicator vorgenommen.

Die Resultate meiner Versuche wichen hier von denen Henrici's in einem Falle gänzlich ab, was für die richtige Deutung dieser Erscheinungen von der gröfsten Wichtigkeit ist.

Ganz so wie H. fand ich nämlich gleichfalls die Ströme für die Combinationen *ab* und *ac* den in der ersten Reihe *entgegengesetzt*, nämlich *Ablenkungen östlich*, und zwar viel stärker als jene *westlichen* der ersten Reihe; aber ganz entgegen der Behauptung Henrici's zeigte sich auch bei Schliefsung durch *bc* die Ablenkung *östlich*, und nicht, wie Hr. Henrici sich ausdrückt, normal oder *westlich.*

Ich will hier die Werthe für die verschiedenen Flüssigkeiten folgen lassen, die jedoch, wie sich von selbst versteht, in wiederholten Versuchen in ihrem absoluten Werthe sich nicht gleich verhielten, aber wohl in ihrem *relativen* Werthe.

1) Verdünnte Schwefelsäure.

ab	gab	18°	Oestlich
ac	-	5	-
cb	-	4	-

2) Salmiaklösung.

ab	geschlossen	35°	Oestlich
ac	-	10	-
bc	-	30	-

Digitized by Google

3) Verdünnte Kalilösung.

ab	geschlossen	20°	Oestlich
ac	-	2	-
bc	-	40	-

Die hier bemerkten Grade bezeichnen den Stand der Ruhe; denn die ersten Abweichungen betrugen 60 und mehrere Grade.

Dritte Reihe von Versuchen.

Von besonderem Interesse mufste es seyn den Erfolg zu untersuchen, wenn bei Schliefsung der Hauptkette und Verbindung zweier der Drähte mit den Enden des Multiplicators die Hauptkette zugleich mit dem einen oder dem andern dieser beiden Drähte in unmittelbare metallische Berührung gebracht wurde. Denn in diesem Falle bot sich ein neuer Weg zur Ausgleichung oder zu einem Nebenstrome dar, oder es bildete sich eine zweite wirksame Kette, die einen neuen Strom veranlafste. Auch in diesem Falle verhielt sich alles auf eine ganz gleiche Weise in den drei Flüssigkeiten, und ganz nach demselben Gesetze.

Es wird hinreichen, für die verschiedenen Flüssigkeiten die Ablenkungen, ihrer Gröfse und Richtung nach, nach einer einzelnen Reihe von Versuchen in jeder Flüssigkeit anzugeben.

1) Verdünnte Säure.

Hauptkette geschlossen:

a und *c* mit dem Multiplicator verbunden. Zugleich bei *a* mit der Hauptkette verbunden	25° W.
c mit der Hauptkette verbunden	25 O.
b und *c* mit dem Multiplicator verbun-	

Digitized by Google

den, Hauptkette geschlossen und mit *c* verbunden	32°	W.
zugleich mit *b* verbunden	25	O.
a und *b* mit dem Multiplicator verbunden, die Hauptkette geschlossen und mit *a* verbunden	20	W.
zugleich mit *b* verbunden	20	O.

2) Salmiakauflösung.

Bei gleicher Anstellung der Versuche wie in der Säure, bei jedesmal geschlossener Hauptkette.

ac bei Verbindung mit *a*	35°	W.
- - - *c*	35	O.
c und *b* mit dem Multiplicator verbunden, und die Hauptkette zugleich an *c* mit geschlossen	40	W.
bei *b* mit geschlossen	38	O.
ab mit dem Multiplicator verbunden, die Hauptkette bei *a* zugleich geschlossen	30	W.
- *b* - -	40	O.

3) Kalilösung.

ac mit dem Multiplicator verbunden, die Hauptkette zugleich bei *a* geschlossen	40°	W.
- - *c* -	36	O.
cb mit dem Multiplicator verbunden, die Hauptkette zugleich bei *c* geschlossen	60	W.
- - *b* -	55	O.
ab mit dem Multiplicator verbunden, die Hauptkette zugleich bei *a* geschlossen	45	W.
- - *b* -	45	O.

Vierte Reihe von Versuchen.

Wenn bei Verbindung zweier der Drähte *a*, *b*, *c* mit dem Multiplicator die Schliefsung der Hauptkette durch einen dicken Kupferdraht nicht blofs an dem einen der

Digitized by Google

beiden mit dem Multiplicator verbundenen Drähte, sondern zugleich auch an dem andern die Schliefsung mit geschah, so hörte alle Ablenkung der Magnetnadel auf, wenn aber alsdann die Oeffnung durch Abziehung des schliefsenden Kupferdrahts rasch geschah, so dafs nur die beiden Drähte mit dem Multiplicator noch verbunden blieben, so trat langsam, ohne eigentlichen Zuckung, eine *neue* Ablenkung ein, die ein Maximum erreichte, und dann eben so langsam wieder abnahm. Die Ablenkung war aber nicht blofs der Stärke, sondern auch der Richtung nach verschieden in den verschiedenen Flüssigkeiten, in welcher Hinsicht ich hier die Ergebnisse einer Versuchsreihe für jede der Flüssigkeiten folgen lasse.

1) Verdünnte Schwefelsäure.

a und *b* für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, zeigten eine schwache *westliche* Ablenkung von einigen Graden.

Bei Schliefsung der Hauptkette und der beiden Drähte *a*, *b* durch einen dicken Kupferdraht ging die Nadel fast auf Null. Nach der Oeffnung trat langsam eine östliche Ablenkung bis 30° ein, die dann wieder langsam auf Null zurückging.

a und *c* verhielten sich eben so, nur war die westliche Ablenkung, die sie für sich allein mit dem Multiplicator zeigten, schwächer, und die unter denselben Umständen wie oben eingetretene *östliche* Ablenkung betrug nur 15°.

Auch *c* und *b* für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, zeigten in dieser Versuchsreihe westliche Ablenkung, und bei Oeffnung wie oben eine *östliche* Ablenkung von 10°.

2) Kalilösung.

Alle drei Combinationen *ac*, *cb*, *ab* für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, zeigten schwache *west-*

Digitized by Google

liche Ablenkung, die bei vollkommener Schliefsung, wie bei Säure, auf Null herabsank, und bei Oeffnung als *westliche* verstärkt hervortrat.

3) Salmiakauflösung.

a und *b* für sich allein zeigten schwache westliche Ablenkung, bei Oeffnung eine *östliche* von 15°

a und *c* schwach *westlich*, bei Oeffnung verstärkt *westlich*, *c* und *b* schwach *östlich*, bei Oeffnung verstärkt *östlich* 25°.

Fünfte Reihe von Versuchen.

Es schien nicht ohne Interesse die Rückwirkung der Ströme auf einander und ihre Vertheilung durch Einführung eines zweiten Multiplicators zu prüfen.

Letzterer wurde nämlich mit der Hauptkette aus *z* und *k* verbunden, und wir wollen ihn zum Unterschiede von dem gröfseren Multiplicator, welcher in den vier ersten Versuchsreihen gebraucht worden war, den Multiplicator No. 2 nennen, während letzterer durch No. 1 bezeichnet werden soll. Die nachfolgenden Versuche wurden blofs in *Salmiakauflösung* angestellt.

Bei Schliefsung der Hauptkette durch den Multiplicator No. 2 fand eine *östliche* Ablenkung von 60° statt; dafs bei diesem Multiplicator statt der *westlichen*, welche die Hauptkette mit dem Multiplicator No. 1 zeigte, eine östliche eintrat, rührte von der beim Multiplicator No. 2 auf eine entgegengesetzte Weise über der Magnetnadel stattfindende Umwicklung des Drahtes her.

Bei Schliefsung des Multiplicators No. 1 durch die Drähte *a*, *b* schien die Ablenkung der Nadel des Multiplicators No. 2, die mit der Hauptkette *zk* verbunden war, ein wenig, etwa um 2 Grade, zugenommen zu haben, höchstens um 1°.

Während der Multiplicator No. 1 mit *a* und *b* verbunden blieb, und keine merkliche Ablenkung seiner

Digitized by Google

Nadel zu bemerken war, wurde eine zweite partielle Schliefsung durch einen kurzen dicken Kupferdraht zwischen *a* und *z* gemacht, die Nadel des Multiplicators No. 1 wich 45° westlich ab, in dem Multiplicator No. 2 nahm die östliche Ablenkung kaum zu.

Eine ähnliche partielle Schliefsung wurde zwischen dem Drahte *b* und den *z* gemacht, nun war die Ablenkung des Multiplicators No. 1 östlich =25°, die Nadel des Multiplicators No. 2 schien etwas mehr nach Osten abzuweichen.

Nun wurde *z*, *a*, *b* und *k* durch einen dicken Kupferdraht mit einander metallisch verbunden, nunmehr ging die Nadel des Multiplicators No. 2, nach vorhergegangenem Schwanken, auf Null zurück, die Nadel des Multiplicators No. 1 zeigte eine kaum merkliche westliche Ablenkung; als nun der verbindende Draht entfernt wurde, nahm die Nadel des Multiplicators No. 2 fast augenblicklich ihre vorige östliche Ablenkung an; die Nadel des Multiplicators No. 1, mit welchem die Drähte *a* und *b* verbunden waren, stand einen Augenblick ganz still, zeigte nicht die geringste Oscillation, *wich* dann aber nach etwa einer Viertelstunde langsam 25° nach Westen ab, und ging nach kurzer Zeit wieder auf Null zurück, wo sie stehen blieb.

(Schluſs im nächsten Heft.)

III. *Noch Einiges über den Uebergangswiderstand;* von *P. O. C. Vorsselman de Heer,*

Professor zu Deventer.

Hr. Poggendorff hat unlängst in der Academie zu Berlin eine Vorlesung gehalten: » *Ueber die Wirklichkeit des Uebergangswiderstands bei hydro-elektrischen*

Digitized by Google

Ketten,« und darin die Erklärung widerlegt, welche ich in meinen »*Recherches sur quelques points de l'électricité voltaïque* §. 5 (*Bulletin des scienc. phys. et nat. en Néerlande* 1840, *Livr. II*) von dem Uebergangswiderstand gegeben habe. In dieser Arbeit habe ich Veranlassung zu folgendem Aufsatz gefunden.

Es war mir unbekannt, dafs die Herleitung, die ich von der bekannten Formel Fechner's aufgestellt, schon früher von Ohm im Schweigger'schen Journale gegeben worden ist. Ich danke Hrn. P. für die sanfte Zurechtweisung, und beeile mich, den Fehler, den ich unwissend beging, indem ich mir zueignete, was längst das Eigenthum des berühmten Begründers der Theorie des Galvanismus gewesen ist, öffentlich anzuerkennen. Uebrigens habe ich in der Arbeit des Hrn. P. keinen entscheidenden Grund gefunden, die Parthei von Ohm gegen die von Fechner zu verlassen. Im Gegentheil bin ich durch spätere Versuche noch mehr in meiner früheren Ansicht bestärkt worden; darum will ich den Stand des Zwiespalts und die Gründe für meine Meinung nochmals in Kürze auseinandersetzen.

Wenn eine bestimmte Elektricitätsmenge mittelst zwei Metallstreifen von gleichen Dimensionen und gleichen Abstand von einander in eine Flüssigkeit geleitet wird, so wird die Intensität des Stroms verschieden seyn nach der Natur des Metalls, aus dem die Elektroden bestehen. Ein Galvanometer, in die Kette gebracht, wird eine viel schwächere Ablenkung zeigen bei einem System von Platin, als bei einem von Kupfer und Eisen; und im Allgemeinen wird der Strom desto stärker seyn, je mehr die beiden Metallplatten durch die Flüssigkeit chemisch angegriffen werden. In allen diesen Versuchen sind die elektromotorische Kraft und das Leitvermögen der Kette scheinbar dieselben: was kann nun der Grund des wahrgenommenen Unterschiedes seyn?

Fechner sucht die Ursache in einer besonderen Art

Digitized by Google

Art von Widerstand, der, seiner Meinung nach, beim Uebergang der Elektricität aus dem Metall in die Flüssigkeit und umgekehrt stattfindet. Hier soll sich, ihm zufolge, für die Elektricität eine Art von Hindernifs befinden, welches dasselbe bewirkt, wie wenn man die gesammte Länge der Kette vergröfserte. Die Berührung zwischen Metall und einer Flüssigkeit ist, so zu sagen, nicht von derselben Ordnung; zwischen Wasser und Eisen z. B. findet ein weit innigerer Contact statt, als zwischen Wasser und Platin. Nach Fechner kommt der Uebergangswiderstand mit einer Verminderung des *Leitvermögens* der Kette überein; er ist, wie Poggendorff es sehr richtig ausgedrückt hat, ein *passiver* Widerstand.

Ohm erklärt Alles durch die sogenannte Polarisation oder die Wirkung eines secundären Stroms. Jede chemische Wirkung der Elektricität, oder eigentlich jedwede Wirkung derselben, mufs eine Quelle von Elektricität werden. Wenn sonach Wasser an den Elektroden zersetzt wird (und die Zersetzung findet statt, wenn auch das Auge noch keine Gasblasen wahrnehmen kann), so bilden die beiden Metallplatten ein Volta'sches Element, dessen Reaction zur Erklärung der Erscheinung hinreichend ist. Der Uebergangswiderstand besteht also, nach Ohm, in einer Verminderung der *elektromotorischen Kraft* der Kette; er ist in der That ein *activer* Widerstand.

In dem angeführten Paragraph meiner »*Recherches*« habe ich gesucht die Erklärung von Fechner zu widerlegen, hauptsächlich aus folgenden zwei Gründen:

1) Findet bei *allen* Versuchen, die bei dem Satz vom Uebergangswiderstand zum Grunde gelegt sind, eine Polarisation statt.

2) Wenn man die Polarisation verhindert, werden auch alle Erscheinungen des Uebergangswiderstandes nicht mehr wahrgenommen.

Auf den ersten Punkt antwortet Hr. P., ich habe

Digitized by Google

nicht bewiesen, dafs die Polarisation die einzige Ursache der Erscheinung sey: »die Versuche beweisen nicht, dafs diese Polarisation die *alleinige* Ursache der Abnahme sey, und dafs nicht schon *vor* dieser Abnahme ein vom Leitungswiderstand verschiedenes Hemmnifs in der Kette befindlich sey.«

Die Bemerkung ist vollkommen richtig. Aber dürfte man nicht mit mehr Recht von den Vertheidigern der Fechner'schen Theorie den Beweis verlangen können, dafs die Polarisation *nicht* die *alleinige* Ursache der Erscheinungen sey, noch seyn könne, sondern dafs man nothwendig, *aufser* dieser, noch eine andere Ursache aufsuchen müsse? Bevor man *zwei* verschiedene Ursachen zur Erklärung einer und derselben Erscheinung annimmt, thut man immer wohl sich zu überzeugen, ob nicht eine *einzige* Ursache hinreiche. *Entia non sunt multiplicanda.* Solch ein Beweis ist aber weder von Fechner noch von sonst Jemand gegeben.

Lenz hat geglaubt einen entscheidenden Beweis für den Uebergangswiderstand dadurch zu finden, dafs er einen magneto-elektrischen Strom anwendet, der nur augenblicklich ist, oder, richtiger gesprochen, eine sehr kurze Dauer hat. Ein solcher Strom gab mit einem System von Platin eine Ablenkung von 9°, mit einem System von Kupfer aber 47° [1]). Aber gerade hier liegt der Fehler. Man hat gemeint (nach dem Vorbilde von Fechner), dafs der secundäre Strom eine gewisse Zeit, z. B. einige Secunden, zu seiner Entwicklung bedürfe, und er demnach durch einen magneto-elektrischen Strom, der eine sehr kurze Dauer hat, nicht erregt werden könne. Diese Vorstellung ist nicht richtig. Durch das erste Wassertheilchen, das zerlegt wird, ist bereits eine Heterogenität in den beiden Platten, und somit ein Volta'sches Element, ein secundärer Strom, erzeugt. Der secundäre Strom ist stärker bei dem System von Platin als bei dem

1) Poggendorff's Annalen, 1839, Bd. XXXXVII S. 586.

Digitized by Google

von Kupfer; daraus erklärt sich der von Lenz wahrgenommene Unterschied. Was man in dem primären Strom zu verlieren scheint, wird in dem secundären wieder gefunden.

Um dieſs experimentell zu beweisen, muſs man eine Vorrichtung ersinnen, wobei der secundäre Strom, nach Aufhebung des primären, sich *augenblicklich* durch eine abgesonderte Kette entladen kann. Diese Bedingung habe ich auf folgende Weise erfüllt.

Ich gebrauche eine magneto-elektrische Maschine von der gewöhnlichen Construction (Taf. I Fig. 2); bei welcher der um den Anker gewundene 1500 Meter lange Draht (*the intensity armature*) mit dem einen Ende an der Umdrehungsaxe p, und mit dem anderen an der von der Axe gehörig isolirten Hülse P befestigt ist. Die Axe p steht durch einen Kreisausschnitt i in Berührung mit einem Quecksilbernapf b. Durch ein genügend isolirendes *Holzstück* ist die Axe bis q verlängert, und dort ist auf das Holz ein Metallstück geschoben, bestehend aus einem Kreisausschnitt k und einem damit verbundenen Vollkreis l, welcher in einen Quecksilbernapf a taucht. Der Kreisausschnitt k taucht, wie i, in den Quecksilbernapf b, aber so, dafs der eine Ausschnitt das Quecksilber verläfst, wenn der andere eintritt, und beide es nimmer gleichzeitig berühren.

Das Glas A enthält die beiden Metallplatten, welche der primäre Strom durchläuft, und dadurch zum Element eines secundären Stromes macht; die eine Platte ist verbunden mit dem Quecksilbernapf b, die andere mit dem Quecksilbernapf m.

MN und mn sind zwei Galvanometer. MN dient zur Bestimmung der Stärke des primären Stroms, mn zu der des secundären. Das Ende M des ersteren ist durch einen Draht mit dem Pol P, das Ende n des zweiten mit dem Quecksilbernapf a verbunden und beide Enden N, m stehen mit einander in Verbindung.

Digitized by Google

Wenn nun der Anker den Polen des Hufmagneten möglichst nahe steht, so ist der Ausschnitt *i* auf dem Punkt, in den Quecksilbernapf *b* zu treten. Nachdem nun der Anker eine halbe Umdrehung gemacht hat und so in den Draht ein Strom inducirt worden ist, kommt der Ausschnitt *i* mit dem Quecksilbernapf *b* in Berührung; aber sobald man jetzt weiter dreht, tritt *i* aus dem Quecksilber, während *k* eintritt.

Während bei der halben Umdrehung des Ankers der Ausschnitt *i* in den Quecksilbernapf *b* taucht, wird der inducirte Strom den Weg *pibAmNMPp* nehmen und so die Platten in *A* polarisiren. Das Galvanometer *mn* liegt aufserhalb der Kette. Allein einen Augenblick hernach, so wie *i* aus dem Quecksilber tritt und *k* eintaucht, wird eine geschlossene Verbindung *Amna lkbA* gebildet werden; der secundäre Strom wird sich so durch das Galvanometer *mn* entladen, während das Galvanometer *MN* aufserhalb der Kette liegt.

Mit dieser Vorrichtung wurde nun folgender Versuch angestellt. Ich nahm ein System von zwei Platinplatten, ein anderes von zwei Kupferplatten, ein drittes von zwei Eisenplatten, alle von genau derselben Breite und Länge, und in gleichem Abstand von einander unverrückbar befestigt. Die Elektricitätsmenge ist beständig die, welche durch eine halbe Umdrehung des Ankers erzeugt wird. Diese Menge ist, so viel man weifs, constant; allein die *Intensität* und folglich die Wirkung auf das Galvanometer natürlich desto stärker, je schneller die Umdrehung geschieht. Diefs würde nicht länger der Fall seyn, wenn man statt eines gewöhnlichen Galvanometers, das Gaufs'sche Magnetometer mit Inductor gebrauchte, der 40 Secunden zu einer Schwingung verlangt; in diesem Fall würde die Ablenkung vollkommen unabhängig seyn von der Geschwindigkeit der Umdrehung, die in einem Paar Secunden geschieht [1]). In Ermanglung

1) Vergl. Weber, Resultate etc. für 1838, S. 91 und 92.

Digitized by Google

eines solchen Inductors mufste ich mich mit einem gewöhnlichen Galvanometer behelfen. Ueberdiefs mufste die Drehung des Ankers mit freier Hand ausgeführt werden, wodurch die Geschwindigkeit nicht immer dieselbe bei jedem Versuche seyn konnte. Bisweilen wurde er absichtlich etwas schneller oder langsamer gedreht.

Ein wesentliches Erfordernifs zur Erlangung guter Resultate ist: dafs die Platten vor dem Versuche vollkommen homogen seyen. Diefs erhellt sogleich, wenn man die Verbindung macht, während der Ausschnitt *k* in den Napf *b* taucht und *i* aufserhalb desselben ist. Bleibt dann die Nadel des Galvanometers *mn* unbeweglich, so sind die Platten in A_1 innerhalb der Gränzen der Wahrnehmung, homogen. Beim Kupfer, und vor allem beim Eisen, wird man fast immer eine merkbare Heterogenität antreffen; man mufs dann die eine oder andere Platte aus der Flüssigkeit nehmen und ein wenig abscheuern, um sie vollkommen homogen zu machen. Das ist der vorbereitende, aber zugleich der lästigste Theil der Untersuchung.

In folgendem Täfelchen sind die Ergebnisse einiger Versuche aufgezeichnet. Die Leitflüssigkeit in *A* war Wasser mit 0,05 Schwefelsäure, dem Maafse nach.

No. des Versuchs.	System von:	Intensität des primären Stroms, zufolge d. Galv. *MN*.	Intensität des secundären Stroms, zufolge d. Galv. *mn*.
1	Platin	16°	104
2		17	116
3		24	Nadel schlägt um [1])
4		19	136
5	Kupfer	30	91
6		32	100
7		29	88
8		28	85

1) Bei No. 3 wurde absichtlich sehr schnell gedreht; die übrigen Umdrehungen wurden, so weit es mit freier Hand möglich ist, mit gleicher Schnelligkeit ausgeführt.

Digitized by Google

No. des Versuchs	System von:	Intensität des primären Stroms, zufolge d. Galv. *MN.*	Intensität des secundären Stroms, zufolge d. Galv. *mn.*
9	Eisen	37°	38
10		37	39
11		40	46
12		39	44

Die beiden Galvanometer sind von einer sehr ungleichen Empfindlichkeit. Das erstere *MN* dient mir zu gewöhnlichen Collegienversuchen; das andere ist von vollkommnerer Einrichtung. Um ihre relative Empfindlichkeit zu untersuchen, liefs ich *denselben* Strom nach einander durch beide gehen, was durch Aufheben der Verbindungen *an* und *Am*, und durch Verknüpfung von *A* mit *n* geschah. Ich fand:

Galvan. *MN.*	Galvan. *nm.*
16°	135°
25	Nadel schlägt um.

Aus diesen Versuchen, wie unvollkommen auch die Werkzeuge waren, geht hervor, dafs dasjenige System, bei welchem der *primäre* Strom am *schwächsten* ist, gerade den *stärksten secundären* Strom liefert, und umgekehrt; dafs demnach auch bei dem augenblicklichen Strom der Magneto-Elektricität ganz sicher eine Polarisation stattfindet, und dafs die Verschiedenheit des primären Stroms sehr gut aus der Verschiedenheit der Intensität des secundären, d. h. mit anderen Worten aus einem *activen* Widerstand erklärt werden kann.

Wenn man, statt des mangelhaften Galvanometers, ein Paar Gaufs'sche Inductoren anwendete, würde es leicht seyn, mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung die *Menge* der Elektricität sowohl in dem primären als in dem secundären Strom *numerisch* zu bestimmen. Man könnte sonach untersuchen, ob dann nicht schon die geringere Menge in dem primären Strom durch eine grö-

Digitized by Google

fsere in dem secundären vollkommen compensirt werde. Wäre die *Summe dieser beiden Mengen* für die verschiedenen Systeme von Platin, Kupfer und Eisen, bei gleicher Leitungsfähigkeit der Kette, constant dieselbe, dann würde dadurch das Princip von einem *Uebergangswiderstand* in dem Sinn, wie es von Fechner gebraucht wird, vollkommen vernichtet seyn; fände man einigen Unterschied, erst dann wäre es Zeit eine andere Erklärung zu suchen. Ich mufs diesen Versuch, der ein *Experimentum crucis* für die Theorie vom Uebergangswiderstand ist, anderen Naturforschern überlassen; allein so lange dieser Versuch nicht gemacht ist, glaube ich, getreu der Regel: *Entia non sunt multiplicanda*, den Uebergangswiderstand als eine Hypothese verwerfen zu müssen.

Mein zweiter Einwurf gegen den Uebergangswiderstand war gegründet auf die Resultate der Versuche von De la Rive, der von dem *abwechselnden* Strome der Magneto-Elektricität (bei dem, wenn die Ströme *schnell genug aufeinanderfolgen*, keine Polarisation stattfindet) ausdrücklich sagt; »*La diminution d'intensité qui resulte pour eux de leur passage du conducteur métallique au conducteur liquide parait être presque nulle etc.*« Die Versuche flöfsten mir um so mehr Vertrauen ein, als De la Rive dabei ohne allen systematischen Geist zu Werke gegangen ist, und selbst nicht einmal eingesehen hat, dafs er dadurch seiner eigenen Theorie vom Uebergangswiderstand vollkommen den Boden einschlägt.

Hr. Poggendorff hat die ganze Kraft dieses Einwurfs gefühlt, und er sagt ausdrücklich von dieser Untersuchung: »*der Versuch mufs darüber entscheiden können, ob ein Widerstand der Art existire oder nicht* [1]). Seine Vertheidigung des Uebergangswiderstands beruht denn auch alleinig darauf, dafs er das Resultat des Versuchs von De la Rive nicht hat bestätigt finden können.

1) Monatsbericht der Berliner Academie, 1841, S. 26.

Digitized by Google

Wenn zwei Naturforscher verschiedene *Theorien* vertheidigen, dann mufs entweder der eine oder der andere, oder auch jeder im Irrthum seyn. Allein, wenn ihre *Untersuchungen* verschiedene Resultate liefern, dann kann der Grund kein anderer seyn, als dafs sie unter verschiedenen Umständen gearbeitet haben. Poggendorff fand für den *abwechselnden* Strom der Magneto-Elektricität einen sehr merkbaren Uebergangswiderstand; De la Rive sah dagegen kaum eine Spur davon. Es ist demnach von Wichtigkeit die Umstände bei beiden Untersuchungen genau auseinanderzusetzen.

Bei Poggendorff waren 15 abwechselnde Ströme in einer Secunde, bei De la Rive 27. P. gebrauchte als Flüssigkeit, in welche die Platten eingetaucht waren, Wasser mit $\frac{1}{12}$ Schwefelsäure; De la R. dagegen Wasser mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Salpetersäure. Diese Unterschiede scheinen mir hinreichend, um die Verschiedenheit der Ergebnisse zu erklären.

Zwei rasch aufeinanderfolgende magneto-elektrische Ströme werden einander wohl nahezu aufheben, in sofern man ihre magnetischen Wirkungen betrachtet; allein keineswegs, wenn man ihre chemischen, und am allerwenigsten, wenn man ihre thermischen Wirkungen wahrnimmt. Diefs erhellt sogleich daraus, dafs bei einer raschen Umdrehung der Saxton'schen Maschine die Wasserzersetzung nicht aufhört, sondern im Gegentheil *bis zu einer gewissen Gränze*, mit der Schnelligkeit der Umdrehung zunimmt. Die Gränze, deren Daseyn durch De la Rive experimentell dargethan worden ist, und bei einem seiner Versuche eintrat als ungefähr 30 Ströme in 1 Secunde durchgingen [1]), kann auch theoretisch erklärt werden; sie scheint einzutreten, sobald die *Maxima* zweier alternirenden Ströme in einer kürzeren Zeit aufeinanderfolgen, als die Elektricität nöthig hat, um von der einen Elektrode zu der andern zu gehen.

1) Poggendorff's Annalen (1838), Bd. XXXXV S. 166.

Digitized by Google

Gleichwie nun dabei eine abwechselnde Wasserzersetzung stattfindet, mufs auch eine abwechselnde Polarisation eintreten. Es mufs eine Reihe secundärer Ströme entstehen, die, wie die Reihe der primären, von oscillatorischer Natur sind, und beständig mit diesen in entgegengesetzter Richtung wirken. Die elektromotorische Kraft eines *jeden* secundären Stroms hängt ab von der Zeit, während welcher die Zersetzung in derselben Richtung geschieht; sie nimmt demnach ab, so wie die Schnelligkeit der Umdrehung zunimmt. Ueberdiefs mufs der secundäre Strom aus bekannten Gründen viel schwächer als bei *Salpetersäure* seyn, wenn man Schwefelsäure anwendet. Ist es denn nicht möglich, dafs die Reaction des secundären Stroms bei Wasser mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure und 15 Umkehrungen in einer Secunde merkbar werde, während sie bei Wasser mit $\frac{1}{7}$ oder $\frac{1}{8}$ Salpetersäure und 27 Umkehrungen in 1 Secunde den Gränzen der Beobachtung entgeht?

Noch mehr. De la Rive sagt ausdrücklich, was nöthig sey, damit die Zwischenplatte keine Verminderung in der Stromstärke hervorbringe! Es wird dazu erfordert, dafs man die Oberfläche der Platte vergröfsere bis alle Spur von chemischer Wirkung verschwindet. »*Ist die Berührungsfläche mit der Flüssigkeit so bedeutend, dafs der magneto-elektrische Strom ganz durchgelassen wird* (was in den Versuchen des §. III der Fall war), *so wird die Zwischenplatte keine Schwächung in der Intensität dieser Ströme hervorbringen*, — — —« in diesem Fall erzeugen sie keine chemischen Zersetzungen [1]).

Dieser Bedingung ist von Poggendorff nicht genügt; diefs erhellt zum Ueberfluss aus seinem Versuch mit einer eisernen Platte zwischen zwei Kupferplatten, wobei das Eisen mit einer Schicht metallischen Kupfers belegt wurde [2]). Wenn nun bei P. eine chemische Zer-

1) Poggendorff's Annalen (1838), Bd. XXXXV S. 413.
2) S. Monatsbericht, S. 31.

Digitized by Google

setzung stattfand, so wurde auch nothwendig eine Reihe secundärer Ströme erzeugt. Es mufste sonach die Erscheinung eines Uebergangswiderstands entstehen, die bei De la Rive fehlte.

Dafs solche secundäre Ströme wirklich erzeugt werden, obschon der primäre Strom nur $\frac{1}{15}$ Secunde und weniger anhält, sobald nur seine Intensität stark genug ist, davon habe ich mich experimentell überzeugt. In Ermanglung eines Luftthermometers habe ich ein Galvanometer gebrauchen müssen, wodurch eine besondere Einrichtung nothwendig wurde, um den secundären Strom wahrzunehmen. Auch gebrauchte ich statt der magnetoelektrischen Maschine ein Grove'sches Element.

Aus der Fig. 3 Taf. I wird die Vorrichtung deutlich werden. *Nn* sind zwei Metallplatten, in welche der primäre Strom aus der Batterie *Pp* geleitet wird, während der dadurch erzeugte secundäre Strom durch das Galvanometer *Mm* entladen wird.

Es müssen nun hinter einander vier verschiedene Verbindungen gemacht werden.

1) *PN* und *pn*. Der primäre Strom geht durch das System.
2) *NM* und *nm*. Der secundäre Strom entladet sich durch das Galvanometer.
3) *Pn* und *pN*. Der primäre Strom geht in entgegengesetzter Richtung durch das System.
4) *Nm* und *nM*. Der secundäre Strom, dessen Richtung nun die umgekehrte ist, entladet sich durch das Galvanometer und bringt eine Ablenkung hervor wie in 2.

Um nun diese Verbindungen regelmäfsig in gleichen Intervallen mit grofser Schnelligkeit hervorzubringen, gebrauche ich sechs Quecksilbernäpfe, und eine Holzaxe wie *AB*, die, verbunden mit einem grofsen Rade, sehr schnell gedreht werden kann. Man denke sich die Axe

Digitized by Google

als eine vierkantige Latte; auf jeder der vier Seiten befinden sich vier Kreiseinschnitte, zwei und zwei metallisch verbunden, aber von einander vollkommen isolirt. Diese Sectoren kommen nun hinter einander bei der Umdrehung in die Quecksilbernäpfe einzutauchen, gerade so, wie die Verbindungen nach jeder vierten Umwendung müssen verändert werden.

Wenn ich nun ein einfaches Grove'sches Element gebrauche, bei dem nur eine schwache Wasserzersetzung stattfindet, kann ich noch bei drei Umdrehungen, d. h. bei 6 abwechselnden Strömen in einer Secunde, eine sehr ansehnliche Ablenkung am Galvanometer wahrnehmen. Die Ablenkung geschieht links oder rechts, je nachdem man die Umdrehung in der einen oder andern Richtung bewerkstelligt, was sich ohne weiteres durch Anschauung der Vorrichtung erklärt. Bei sehr schneller Umdrehung spritzt das Quecksilber aus den Näpfen, weshalb ich später Federn gebraucht habe, die in den Näpfen stehen und durch ihre Elasticität stark gegen die Sectoren drücken.

Wenn eine solche Vorrichtung, sauber gearbeitet, mittelst eines Uhrwerks umgedreht und dabei ein Gauſs'scher Magnetometer angewandt würde, ließe sich auf diese Weise die Elektricitätsmenge des secundären Stroms in *Function der Zeit* bestimmen. Man würde dann finden, wie viel Zeit unter den gegebenen Umständen des Versuches nothwendig sey, um den secundären Strom seine volle Entwicklung zu geben, oder, mit anderen Worten, seine elektromotorische Kraft auf das Maximum zu erheben.

Vorläufig habe ich mich überzeugt, daſs bei hinreichender Intensität des primären Stroms die Zeit von $\frac{1}{15}$ Secunde hinreichend ist, um einen sehr merkbaren secundären Strom zu erregen. Jemehr man aber die Intensität des primären Stroms und die Empfindlichkeit des

Digitized by Google

Galvanometers erhöht, desto schneller mufs die Umdrehung geschehen, um die Wirkung zweier abwechselnder Ströme auf die Platte *Nn* zu compensiren.

Diese Beobachtungen scheinen mir hinreichend, um die an sich wichtigen Versuche des Hrn. Poggendorff aus dem wahren Gesichtspunkt zu betrachten und meine Meinung zu rechtfertigen, dafs beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft die Lehre von einem *passiven Uebergangswiderstand* eine nutzlose Hypothese ist. Hierin mufs ich so lange beharren, bis das Resultat des von mir vorgeschlagenen *Experimentum crucis* eine andere Erklärung nothwendig macht. Inzwischen habe ich bereits früher bemerkt, dafs die in unsichtbarem Zustand an den Platten haftenden Gastheilchen sehr wohl die Leitungsfähigkeit der Kette verändern können, ohne dafs man deshalb zu einem eigenthümlichen Uebergangswiderstand in dem Fechner'schen Sinne seine Zuflucht zu nehmen braucht.

Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatz.

Vorstehender Aufsatz wurde veranlafst durch die im Januarstück der Monatsberichte der hiesigen Academie enthaltene erste Notiz von meinen Versuchen, welche ich Hrn. Vorsselman de Heer übersandt hatte; er bezieht sich also nicht auf die im Aprilheft der Annalen mitgetheilte vollständige Abhandlung über den Uebergangswiderstand. Wenn man diese Abhandlung aufmerksam durchliest, wird man finden, dafs die hauptsächlichsten Einwürfe, welche Hr. V. gegen meine Arbeit erhebt, bereits in dieser beseitigt sind.

In der That habe ich nicht blofs 15 Strom-Umkehrungen in einer Secunde und Wasser mit $\frac{1}{12}$ Schwefelsäure angewandt, sondern auch 30 Umkehrungen in derselben und Schwefelsäure, die nur mit dem doppelten

Digitized by Google

Gewicht Wasser verdünnt war. (Siehe S. 535 des vorigen Bandes). Und dennoch habe ich dabei eben so unzweideutig nach Einschaltung eines Zwischenbogens die Stromstärke vermindert gefunden. Ich habe hauptsächlich nur deshalb nicht immer eine so grofse Rotationsgeschwindigkeit angewandt, weil ich gesehen, dafs dabei die Beobachtung unsicherer ist als bei geringerer Geschwindigkeit. Ich habe diefs a. a. O. auch eigends bemerkt. Die Unsicherheit trifft aber nur die *Gröfse* der Stromschwächung, da man bei der Ablesung des Thermometers nicht für ein Paar Grade und bei der Drehung nicht für ein Paar Umläufe des Ankers bürgen kann. Aber an dem *Daseyn* jener Schwächung kann defsungeachtet nicht der geringste Zweifel übrig bleiben, weil Unterschiede in der Erwärmung von 18 bis 20° jeden möglichen Beobachtungsfehler bei weitem übersteigen.

Den untrüglichsten Beweis davon lieferte mir mein Gehülfe, der mit dem Zweck und dem Erfolg der Versuche ganz unbekannt war, und der, nach dem ich, *ihm unbewufst*, den Zwischenbogen eingeschaltet hatte, freiwillig die Bemerkung machte, es müsse wohl etwas an der Maschine in Unordnung gerathen seyn, da das Thermometer nicht mehr so stark steige als bei den früheren Versuchen (bei denen der Zwischenbogen fehlte).

Bei dieser Versuchsreihe erschien *kein* Gas an den Platten. — Man würde indefs irren, wenn man glauben wollte, dafs diefs blofs bei einer so grofsen Rotationsgeschwindigkeit der Fall sey. Schon bei den allermeisten Versuchen, die mit 15 Umkehrungen in 1″ gemacht wurden, habe ich, mochten die Platten aus Platin oder Kupfer bestehen, ebenfalls *kein* Gas bemerkt, oft nicht die *allergeringste Spur*. Das Verschwinden der Gase an den Platten hängt durchaus nicht blofs ab von der *Stärke des Stroms*, sondern eben so viel, und mehr fast noch von der *Dauer* seiner *Wirkung* und der dadurch erzeugten Aenderung der Oberflächenbeschaffenheit des

Digitized by Google

Metalls (a. a. O. S. 520). Je *länger* oder je *öfter* man Platten dem Strome aussetzt, desto geringer wird die Stromschwächung, desto geringer die entweichende Gasmenge; allein, selbst wenn alle Gasblasen vollkommen verschwunden sind, bleibt, wenn man auch nur 15 Umkehrungen in 1″ anwendet, ein sehr bedeutender Rest von Stromschwächung. Ich habe daher auch immer nur die Resultate der *späteren* Versuche mitgetheilt (S. 523), bei denen nahezu constante Werthe für diese Schwächung erhalten wurden, und, was ich blofs anzugeben versäumte, so gut wie kein Gas entwich [1]).

Selbst bei den allerersten Versuchen mit einem frischen Plattenpaar ist die Gasmenge, welche der abwechselnde Strom entwickelt, unverhältnifsmäfsig *gering* gegen die, welche, bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit, ein Strom von stäter Richtung hervorruft, obwohl durch jeden der Inversoren, mittelst deren man dem Strom eine constante Richtung giebt [2]), ein nicht unbedeutender Theil seiner Stärke verloren geht.

Ich bin vollkommen mit Hrn. V. darin einverstanden, dafs es gut wäre, wenn man den Uebergangswiderstand streichen könnte, — auch will ich nicht läugnen, dafs mir selbst, bei fernerem Nachdenken einige Zweifel aufgestiegen sind, ob wirklich in den Versuchen mit dem abwechselnden Strome, selbst wenn kein Gas mehr erscheint, *jede Spur* von Polarisation entfernt sey; allein eben so fest bin ich noch gegenwärtig überzeugt, dafs weder in den Einwürfen des Hrn. V. ein entscheidender Beweis gegen den Uebergangswiderstand liegt, noch

1) Hrn. V's Bemerkung über die auf das Eisen abgelagerte Kupferschicht findet ihre Erledigung durch das, was a. a. O. S. 517 in der Anmerk. gesagt ist. Die Erscheinung war mir in anderer Hinsicht interessant, und ich suchte daher mehrfältig sie wieder hervorzubringen; aber mit frischer Säure schlugen die Versuche immer fehl.

2) Annal. Bd. XXXXV S. 396 u. ff.

Digitized by Google

dafs die Wirkung einer Zwischenplatte auf den abwechselnden Strom *lediglich* der Polarisation zuzuschreiben ist.

Noch stellt Hr. V. es als Grundsatz auf, und seine eigenen Versuche mit einem und demselben Plattenpaar beweisen es, dafs die Polarisation mit der Stromstärke *wächst*, demnach müfste die Schwächung, welche der abwechselnde Strom durch eine Zwischenplatte erleidet, — falls sie von einer Polarisation herrührte, — *wachsen* mit der Stromstärke. Allein sie nimmt ab, so wie diese zunimmt, und umgekehrt. Bei einer und derselben Rotationsgeschwindigkeit des Ankers, längst wenn alle Gasentwicklung aufgehört hat, wächst jene Schwächung, wenn durch Einschaltung von Draht oder durch Legung von Stäben auf den Hufmagnet die Stromstärke vermindert wird.

Ich sehe nicht ein, wenigstens für jetzt nicht, wie diese Erscheinung anders als durch Annahme eines Uebergangswiderstands zu erklären sey. Ich gedenke in der Folge noch eine andere Untersuchung über diesen Widerstand vorzunehmen. Finde ich einen thatsächlichen Beweis gegen ihn, so werde ich der Erste seyn, der ihn fallen läfst. Bis jetzt aber geben mir die Einwürfe des Hrn. V. keinen Grund, den Uebergangswiderstand schon für eine nutzlose Hypothese zu halten.

Poggendorff.

IV. *Ueber das Diffusionsvermögen athermaner Substanzen; von Hrn. M. Melloni.*

(Anhang zu dem im letzten Bande d. Annal. S. 421 und 573 mitgetheilten Aufsatz.)

Diathermane Substanzen, in wohlpolirten Blättchen der Wirkung einer Wärmequelle ausgesetzt, schicken einen Theil der auf ihre Oberflächen fallenden Strahlen regelmäfs reflectirt zurück, und geben kein wahrnehmbares

Digitized by Google

Zeichen von Diffusion; sobald man aber mit nassem Sand oder Smirgel die Politur dieser Blättchen zerstört, verschwindet die spiegelnde Reflexion fast gänzlich, und wird ersetzt durch eine strahlende Dispersion, welche in allen Richtungen stattfindet, und vollkommen derjenigen analog ist, die in unseren Versuchen die weifsen Scheiben auf die Strahlen von verschiedener Brechbarkeit ausüben. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die zuvor erwähnten Versuche zu wiederholen mit einer Glastafel, die auf der einen Seite matt geschliffen und auf der andern mit Kienrufs überzogen ist, d. h. man braucht nur die matte Fläche successiv verschiedenen Wärmestrahlungen auszusetzen, die jedesmal von den beiden Seiten der Tafel ausgesandten secundären Strahlungen für sich mit einem Thermoskop aufzufangen und deren Verhältnifs zu berechnen; denn man findet diese beiden Mengen desto divergenter als die Wärmefluth, aus einer Quelle von höherer Temperatur herstammt.

Ehe ich indefs zu dieser Gattung von Versuchen griff, gelang es mir, das Diffusionsvermögen diathermaner Substanzen durch eine ganz andere Methode zu erweisen, welche ich in den *Compt. rend. des séances de l'acad.* 1840, *No.* 13, in einem Briefe an Hrn. Arago beschrieben habe. Vielleicht ist es nicht überflüssig hier die Frage wieder aufzunehmen und neue Entwicklungen hinzuzufügen, weil man, abgesehen von den möglichen Anwendungen des Verfahrens, darin zugleich eine genügende Beseitigung des von Hrn. Forbes erhobenen Zweifels über die Natur des Wärmedurchlasses von berufsten Steinsalzplatten finden wird [1]), so wie auch die Erklärung von Thatsachen, welche denselben Physiker verleitet haben, zwischen den Polarisationscoëfficienten eines successiv auf verschiedene Arten von strahlender Wärme wirkenden Systems von Säulen so grofse Unterschiede

1) *Compt. rend.* 1840, vom 6. Jan..

Digitized by Google

schiede festzustellen [1]), Unterschiede, die nicht wirkliche, sondern nur *scheinbare* sind, denn Wärmestrahlen jeglicher Art, die unter bestimmter Neigung eine gleiche Anzahl polirter Platten durchdringen, werden alle in gleichem Grade polarisirt.

Man denke sich zwei gleiche Metallschirme, versehen in der Mitte mit einem kleinen kreisrunden Loch. Gesetzt diese Schirme stehen parallel, in gleicher Höhe und aufrecht, zwei oder drei Decimeter von einander entfernt, so dafs die Mitten der Löcher in Einer Horizontal-Linie liegen. Gesetzt endlich, dafs man in die Verlängerung dieser Linie, in einer gewissen Entfernung von diesen Schirmen, auf der einen Seite eine Thermosäule und auf der anderen die Flamme einer Lampe mit constantem Niveau, deren Strahlen durch eine Glaslinse parallel gemacht sind, aufgestellt habe. Man hat dann ein cylindrisches Bündel von Licht und Wärme, welches senkrecht auf die Fläche des vorderen Schirms fällt, zum Theil durch beide Löcher geht, zum thermoskopischen Körper gelangt und die Nadel des mit der Säule verbundenen Rheometers ablenkt. Da die Quelle eine constante Temperatur besitzt und das thermoskopische Instrument sehr pünktlich in seinen Angaben ist, so bleibt die Nadel bald auf einer constanten Ablenkung stehen. Stellt man zwischen die beiden Schirme eine polirte Platte von Glas oder irgend sonst einer diathermanen Substanz, so wird die Strahlung zum Theil aufgefangen, die Nadel nähert sich dem Nullpunkt der Theilung, und bleibt, je nach der Natur und Dicke dieser Platte, bei einem mehr oder weniger grofsen Winkel stehen. Man kann indefs die polirte diathermane Platte bald dem vorderen, bald dem hinteren Schirme nähern, ohne dafs dadurch die Nadel aus ihrer neuen Gleichgewichtslage gerückt wird; denn ein Hauptkennzeichen des Durchgangs von Licht- oder Wärmestrahlen, die sich unvermittelt blofs in ei-

1) *Compt. rend.* 1838, *Serie I p.* 705.

Digitized by Google

ner einzigen Richtung fortpflanzen, besteht darin, dafs sie immer eine und dieselbe Wirkung geben, was für eine Entfernung das transparente oder transcalescente Mittel vom Auge oder thermoskopischen Körper auch haben möge.

Man wiederhole nun den Versuch mit einer mattgeschliffenen Platte. Die Unbeweglichkeit der Nadel findet nun nicht mehr statt; im Gegentheil sieht man die Ablenkung beträchtlich wachsen, so wie man die Platte dem hinteren Schirm nähert.

Diese mit Verringerung des Abstands der matten Fläche vom thermoskopischen Körper wachsende Wärmewirkung zeigt auf dem ersten Blick ganz dieselben Kennzeichen wie die Wirkung der eigenen Wärme, welche die Platte durch die Strahlung der Quelle erlangen mufs; allein ein sehr einfacher Versuch wird uns zeigen, dafs die Sachen sich nicht so verhalten. In der That, bringen wir die mattgeschliffene Platte in die Stellung, wo sie die gröfste Wirkung ausübt, und schalten, sobald die Nadel des Rheometers recht ruhig geworden, eine gewöhnliche Fensterscheibe zwischen dem hinteren Schirm und dem thermoskopischen Körper ein. Die Nadel wird kaum um einige Grade sinken. Nun weifs man, dafs die Strahlen aus Wärmequellen, deren Temperatur nicht 150° C. überschreitet, vollständig von einer sehr kleinen Glasdicke absorbirt werden; man weifs auch, dafs die intensivsten Strahlungen, denen unsere Platten ausgesetzt werden, dieselben kaum um einige Grade über das umgebende Mittel erwärmen können. Der gröfste Theil des beobachteten Effects kann demnach nicht von der eigenen Wärme der Platte herrühren.

Ich sage mehr! Die Wirkung der matten Platte rührt insgesammt nicht von dieser Wärmeart her. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die polirte Glastafel aus der Stellung, in welcher sie sich eben befand, in eine vor dem vorderen Schirm zu bringen. Ungeach-

Digitized by Google

tet dieser Veränderung wird sich der Zeiger des Instruments nicht im mindesten rühren, sondern genau die Lage behalten, in der derselbe bei der ersten Einschaltung des Glases befindlich war. Mithin entsprang die zuvor beobachtete Verringerung gänzlich aus den, durch die Reflexion und Absorption der Glastafel verursachten Verlüsten. Die hinter der matten Platte fortgepflanzte Wärmefluth besitzt also gleiche Eigenschaften wie die einfallende Strahlung.

Mithin hat das Wärmebündel, beim Durchgange durch die matte Platte, nicht seine Natur geändert, sondern blofs die Anordnung seiner Elemente, die den Parallelismus verliefsen und divergirende Richtungen annahmen. Sucht man die optische Thatsache, die der eben beobachteten Erscheinung entspricht, so fällt man natürlich auf die Diffusion, d. h. auf die strahlende Dispersion, welche das Licht rings um jeden Punkt der Oberfläche eines Körpers erleidet. In der That findet zwischen den beiden Actionen, welche die matte Platte auf die Wärme und das Licht ausübt, eine vollständige Analogie statt. Man nehme eine matte Glastafel, bringe sie ganz dicht an die Wand eines Zimmers, das blofs durch das Licht einer Lampe erleuchtet ist. Der Theil der Mauer, der das von dem matten Glase durchgelassene gedämpfte Licht empfängt, ist noch ziemlich lebhaft beleuchtet, und zwar mit derselben gelblichen Farbe, welche das directe Lampenlicht besitzt; so wie man aber die Tafel ein wenig von der Mauer entfernt, sieht man diese Helligkeit rasch abnehmen.

Der hinter der matten Platte beobachtete Effect ist nichts anderes als die Wirkung der diffusen Wärme, und diese unterscheidet sich leicht von der unvermittelt durchgelassenen Wärme durch die Abnahme der Intensität, welche beim Entfernen der Platte vom Thermoskop eintritt, eine Abnahme, die durchaus nicht bei derjenigen

Digitized by Google

Wärme stattfindet, welche alleinig in Richtung der Incidenz durchgelassen wird.

Diefs angenommen, so ist klar, dafs die Constanz, welche sich in der Angabe des Thermoskops zeigt, während eine gegebene Platte den Zwischenraum der beiden Schirme durchläuft, die Abwesenheit der Wärme-Diffusion darthut; wogegen eine mehr oder minder beträchtliche Veränderlichkeit in dieser Angabe ein Beweis ist von der gröfseren oder geringeren Stärke des Diffusionsvermögens.

Als ich die so merkwürdige Wirkung entdeckte, die das berufste Steinsalz auf die strahlende Wärme verschiedener Quellen ausübt [1]), zeigte Hr. Forbes an, dafs sie von einer, durch die Bekleidung mit dem Kienrufs bewirkten *mechanischen Abänderung* der Oberfläche herrühre; und um diese Ansicht zu stützen, machte er einige Versuche mit matt geschliffenen Steinsalzplatten, welche, nach ihm, dieselben Durchgangs-Eigenschaften besitzen, welche das berufste Steinsalz zeigt [2]). Meinerseits behaupte ich, dafs der *mechanische Zustand* keinen wahrnehmbaren Einfluſs auf die eben beobachteten Erscheinungen ausübe, und dafs die mit Kienrufs überzogenen Steinsalzplatten wie polirte Platten wirkten. Der Versuch mit dem Versetzen in verschiedene Entfernungen vom thermoskopischen Körper war ungemein zur Entscheidung dieser Frage geeignet. In der That, als ich die berufste Steinsalzplatte zwischen die beiden Schirme stellte, verhielt sie sich genau wie eine gewöhnliche Glastafel, d. h. sie brachte in allen Stellungen eine gleiche Wirkung auf das Thermoskop hervor, wogegen eine matte Steinsalzplatte unter gleichen Umständen so abweichende

1) *Annal. de chim. et de phys. Sept.* 1839. (Ann. Bd XXXXVIII S. 326 und Bd. XXXXIX S. 577.)

2) *Compt. rend.* 1840, *Jan.* 6. (Vergl. Annal. Bd. LI S. 88.)

Digitized by Google

Wirkungen lieferte, dafs die Extreme oft in dem Verhältnifs eins zu vier standen.

Bemerken wir beiläufig, dafs dieser Unterschied in der Wärmewirkung der mattgeschliffenen und der berufsten Steinsalzplatten vollkommen analog ist dem Unterschiede in den optischen Wirkungen einer mattgeschliffenen und einer über der Flamme berufsten Glasplatte. Bedient man sich nicht der letzteren Platte, um die Gestalt von leuchtenden zu glänzenden Körpern zu untersuchen? Ein Theil des Lichts geht also durch die durchsichtigen, auf der Oberfläche berufsten Mittel, und behält die ursprüngliche Anordnung seiner Elemente. Betrachtet man aber durch ein mattes Glas das Bild eines brennenden Körpers, so sind die gegenseitigen Beziehungen der einfallenden Strahlen dermafsen umgestürzt, dafs man den leuchtenden Körper nur ganz verworren sieht, und die gesammte Oberfläche des Glases scheint wie mit einem gleichförmigen Licht bedeckt.

Alles bisher Gesagte gilt von der durch Glas gegangenen Wärmefluth einer Flamme. Sehen wir nun, was geschieht, wenn man die Strahlung einer Quelle von niederer Temperatur anwendet.

Man nehme Glaslinse und Lampe fort, und setze an deren Stelle respective eine Steinsalzlinse von gleicher Brennweite, und eine Metallplatte, die von hinten durch den Contact mit einer Weingeistflamme auf etwa 400° C. erhalten wird. Man erhält dadurch, wie durch die frühere Vorrichtung, ein Bündel paralleler Wärmestrahlen, das zum Theil, nachdem es den Raum zwischen den beiden Schirmen durchlaufen hat, zur Thermosäule gelangt; und die dazwischen befindlichen Platten, folgweise wie zuvor an die beiden Gränzen dieses Raums gebracht, werden noch durch ihre entweder veränderliche oder constante Wärmewirkung anzeigen, ob sie fähig sind die auf ihre Oberfläche fallende Wärme zu zerstreuen oder nicht. Allein hier kann man nicht

Digitized by Google

mehr unterschiedlos jede Art von Substanz anwenden, denn die Strahlen aus nichtleuchtenden Quellen werden von einer kleinen Dicke von Glas, Quarz oder jedem anderen diathermanen Körper, mit Ausnahme des Steinsalzes, vollständig absorbirt. Folglich muſs man zu Platten von dieser Substanz seine Zuflucht nehmen, wenn man den Einfluſs, den die Mattheit (*Dépoli*) auf die Strahlung unserer nicht zum Glühen erhitzten Metallplatte ausübt, studiren will. Nehmen wir also eine matte Steinsalzplatte und bringen sie successiv vor die Oeffnung des einen und des anderen Schirms.

Bei der Lampe und der Glaslinse änderte sich die Angabe des Thermoskops durch die Fortrückung der Platte im Verhältniſs 1 : 4; allein bei der Steinsalzlinse ist die Veränderung so gering, daſs sie kaum $\frac{1}{13}$ ihres Werthes beträgt. Eine analoge Thatsache beobachtet man auch an dünnen Glimmerblättchen, welche eine bedeutende Menge der Strahlen von 400° C. heiſsen Körpern durchlassen, und die respectiven Werthe dieses Durchlasses nur wenig ändern, wenn sie successiv an die beiden Gränzen des Raums zwischen den beiden Schirmen gebracht werden, während diese selben Blättchen, wenn man sie der durch Glas gegangenen Strahlung einer Flamme aussetzt, ungemein verschiedene Wirkungen auf das Thermoskop hervorbringen. Was die berufste Steinsalzplatte betrifft, so verhält sie sich durchaus wie bei der vorhergehenden Strahlung, und giebt immer bei Fortrücken vom einen zum andern Schirm eine beinahe constante Wirkung.

Alles dieses stimmt vollkommen zu dem, was wir von der Natur der Wärmediffusion wissen, die beim Kienruſs für jedwede Strahlung fast unmerklich ist, bei weiſsen Körpern dagegen für Strahlungen aus Quellen von hoher Temperatur kräftig auftritt, und bei denselben weiſsen Körpern für Strahlen aus Quellen von niederer Temperatur sehr schwach wird.

Digitized by Google

Allein die in verschiedenen Abständen vom Thermoskop fast constante Wirkung, welche die matte Steinsalzplatte bei den Parallelstrahlen der gegenwärtigen Quelle liefert, beweist nicht nur die Schwäche der Diffusion, sondern auch das Daseyn eines im Sinn der Incidenz durchgelassenen Wärmebündels. Sind aber die Strahlen, aus denen dieses Bündel besteht, in jedem Punkt den von polirten Platten ausfahrenden Strahlen ähnlich? Die folgenden Versuche werden es uns lehren.

Ich verschaffte mir zehn dünne Glimmerblätter, von doppelter Länge, wie ich sie gewöhnlich zu Versuchen über die Wärmepolarisation anwende und schneide sie in der Mitte durch, wodurch ich also zwei gleiche Reihen von zehn Elementen erhalte. Alle Blätter der einen Reihe wurden auf beiden Seiten mit der Spitze eines Federmessers leicht geritzt, darauf in zwei Pakete getheilt, und so auf einander gelegt, dafs zwei Säulen von fünf Elementen gebildet wurden. Aus den zehn Blättern mit blank gelassener Oberfläche wurden eben so ein Paar Säulen gebildet. Hierauf unterwarf man beide Systeme successiv der Strahlung eines 400° C. warmen Metalls, der einer Locatellischen Lampe und der einer gleichen Lampe, nachdem sie durch eine Glaslinse gegangen; dabei wurden jedesmal ihre Brechungsebenen, anfangs parallel und darauf winkelrecht gestellt, bei steter Neigung von 33° gegen die einfallenden Strahlen. Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tafel gegeben, wo jede Zahl in den beiden ersten Kolumnen das Mittel aus zehn Beobachtungen ist, deren gröfsten Ausschläge nicht auf ein Drittelgrad stiegen.

Digitized by Google

Wärmequellen.	Glimmersäulen, jede unter 33° gegen d. Wärmestrahlen geneigt.	Durchgang bei Refractionsebenen. parallelen	winkelrechten	Wärmeverlust bei Kreuzung der Refractionsebenen, dabei die beim Parallelismus dieser Ebenen =100 gesetzt.
Metall, erhitzt bis 400° C.	Geritzt	9°,15	5°,76	37
	Polirt	9 ,20	4 ,59	50
Locatelli'sLampe ohne Glas	Geritzt	9 ,12	4 ,95	46
	Polirt	9 ,10	4 ,55	50
dito dito mit Glas	Geritzt	9 ,06	4 ,62	49
	Polirt	9 ,19 [1])	4 ,58	50

Die Zahlen der letzten Kolumne stellen die *Polarisationsindexe* vor, und man sieht diese Zahlen sind, wie beim Licht, constant für die polirten, und veränderlich für die geritzten Blättchen. Die Indexe der beiden Paare von Säulen werden beinahe gleich für die letzten Strahlen, die gerade die zerstreubarsten sind; bemerken wir indefs, dafs diese Strahlen, nachdem sie die Diffusionswirkung der matten Punkte erlitten haben, in einer kleinen Entfernung von der Austrittsfläche rasch auseinandergehen, ohne das zu ihrer Auffangung bestimmte Instrument zu erreichen. Die von Quellen von niederer Temperatur ausstrahlenden Fluthen erleiden dagegen eine schwache Diffusion an der Oberfläche der geritzten Blätt-

1) Um zu der fast vollen Gleichheit der Zahlen dieser Kolumne zu gelangen, verfährt man so: Nachdem man die gröfste Wirkung beobachtet hat, die man mit der wenigst intensiven (nämlich der letzten) ausfahrenden Fluth durch die geritzten Säulen erlangen kann, indem man sie so viel wie möglich auf den thermoskopischen Körper mittelst eines Collectors oder einer Steinsalzlinse concentrirt, nimmt man statt der geritzten Säulen die polirten und verändert den Abstand des Collectors, bis man die nämliche Ablenkung erreicht hat. Dieselbe Operation wird mit den geritzten Säulen wiederholt, sobald man die Quelle geändert und bei den neuen Fällen das zweite System von Säulen substituirt hat.

Digitized by Google

chen und, jenseits noch sich fortpflanzend, erreichen sie den thermoskopischen Körper; so dafs das Thermoskop im ersten Fall blofs die Wärme aufnimmt, welche die polirten Punkte der Blättchen durchdrungen haben, und im zweiten Fall denselben Wärme-Antheil nebst der von den matten Punkten durchgelassenen Strahlung. Die Messungen der Indices beweisen also, dafs, bei der respectiven Lage der Refractionsebenen beider Säulen, die matten Portionen von der Oberfläche der zum Versuch genommenen Blättchen indifferenter sind als die polirten Portionen. In anderen Worten, diese Messungen beweisen, dafs die von den *matten Portionen der Oberfläche durchgelassenen Strahlen weniger polarisirt sind* als die durch die *polirten Portionen gegangenen*, ein Resultat, das uns nicht in Verwunderung setzen kann, da es wohl bekannt ist, dafs die Refractions-Polarisation vermöge einer Combination der brechenden mit den spiegelnd reflectirenden Kräften geschieht.

Wir haben nun alle nöthigen Angaben, um die Streitfrage zwischen Hrn. Forbes und mir über die Polarisirbarkeit der von verschiedenen Wärmequellen ausgehenden Wärmefluthen zu entscheiden. Die zahlreichen Messungen, die ich seit meiner Arbeit über die Wärmepolarisation unternehmen mufste, hatten mich innig überzeugt, dafs alle Wärmestrahlen, die ein und dasselbe System von parallelen Blättchen unter constanter Neigung durchdringen, beinahe gleich stark polarisirt werden. Als Hr. Forbes jedem Strahl einen speciellen Polarisations-Index zuschrieb, so dafs die Unterschiede von einem Index zum andern auf das Mehrfache ihres eigenen Werthes stiegen, dachte ich ganz natürlich, dafs sich in die Einrichtung meiner Polarisations-Apparate irgend eine Unrichtigkeit eingeschlichen habe, und ich bemühte mich, zwei, die Gleichheit der Indices störende Ursachen anzugeben, nämlich den Unterschied in der Schiefe der

Digitized by Google

Strahlungen und den Unterschied in der Erwärmung der Säulen, die verschiedenen mehr oder weniger absorbirbaren Wärmearten ausgesetzt werden [1]).

Hr. Forbes wiederholte seine Versuche mit Vermeidung dieser beiden Fehlerquellen, und gelangte zu wenig anderen Resultaten als früher; allein immer fand er eine starke Divergenz in den Wärmemengen, die von seinen Säulen unter gleicher Incidenz polarisirt wurden. Bei Ankündigung der Resultate der dritten und letzten Reihe seiner Untersuchungen über die Wärmepolarisation drückt er sich gegen die Academie der Wissenschaften zu Paris folgendermafsen aus: »Der einzige wichtige Punkt, über welchen wir, Hr. Melloni und ich, noch von einander abweichen, ist die ungleiche Polarisirbarkeit der Wärme aus verschiedenen Quellen; er fand keinen Unterschied in dieser Beziehung, und ich: dafs die Wärme aus einer Quelle von nicht hoher Temperatur weniger polarisirt wird als die von Licht begleitete. Dieser Satz ist richtig: ich behaupte es [2]).«

Das Zutrauen des Hrn. Forbes in die Richtigkeit seiner Deduction scheint unerschütterlich; indefs glaube ich doch, dafs es sich nach den vorhin beigebrachten Thatsachen nicht mehr wird halten können. In der That habe ich zur Construction meiner Polarisationsapparate immer sorgfältig solche Glimmerblättchen ausgewählt, die in allen ihren Theilen recht eben, polirt und spiegelnd waren. Hrn. Forbes Polarisatoren werden dagegen gebildet, indem man eine Glimmertafel auf glühende Kohlen legt. Die unregelmäfsigen Blättchen, in die es in- und auswendig durch Wirkung des Feuers aufblättert, können nicht in allen ihren Theilen so eben und glänzend seyn, wie die dünnen mechanisch abgelösten Blättchen, vielmehr müssen sie aller Wahrscheinlichkeit nach

1) *Annales de chim. et de phys. LXV p.* 3.

2) *Compt. rend.* 1838, *Semestre I p.* 705.

Digitized by Google

an einigen Stellen ausgedörrt, schuppig und gefurcht seyn, d. h. an einigen Stellen eine zur Diffusion günstige Beschaffenheit besitzen. Nun geben die Säulen, die mit einem merklichen Diffusionsvermögen versehen sind, einen *scheinbaren* Polarisations-Index, der nach Beschaffenheit der Wärmestrahlen verschieden ist, und zwar so, dafs die Strahlen aus Quellen von niederer Temperatur weniger polarisirt erscheinen, als die Strahlen aus Quellen von höherer Temperatur. Die von Hrn. Forbes beobachteten Unterschiede rühren also nicht her von einer wahrhaften Aenderung des Antheils der vermöge der brechenden Blättchen polarisirten Wärme, sondern von einer *mangelhaften Structur seiner Polarisations-Apparate.*

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliefsen, ohne nicht noch eine andere Meinung des Hrn. Forbes zu berühren, die mir eben so wenig aus den beobachteten Thatsachen hervorzugehen scheint. Die Wirkung, welche mattgeschliffene Oberflächen diathermaner Mittel auf die strahlende Wärme ausübt, entspringt, wie oben bemerkt, aus einem nach der Natur der Wärmefluth verschiedenen Diffusionsvermögen. Hr. Forbes gewahrte bei diesen Erscheinungen eine Art Interferenz, analog der, welche irisirende Flächen auf das Licht ausüben, so dafs die Unterschiede zwischen den Wärmemengen, die unter der Wirkung zweier gleich intensiven Strahlungen zum Thermoskop gelangen, von einer *dämpfenden* Wirkung herrühren würde, welche die matte Oberfläche, je nach der Qualität der Strahlen [1]), mehr oder weniger stark ausüben würde. Gemäfs dieser Ansicht hat er mehre Reihen von Versuchen angestellt mit geritzten Platten, Gittern und verschiedenen, zwischen zwei Steinsalzplatten eingeschlossenen Pulvern [2]). Man braucht nur einen Blick

1) *Compt. rend.* 1840, *Sem I. No.* 1.

2) *Transact. of the Edinb. Soc.* (Ann. Bd. LI S. 88 und 387.)

Digitized by Google

auf diese Resultate zu werfen, um sich zu überzeugen, dafs die Differential-Wirkung des Thermoskops desto mehr hervortritt als die Furchen dichter oder die Pulver weifser sind. Was die Gitter und Metallpulver betrifft, so sieht man sie bei jeder Wärmeart beständig auf gleiche Weise wirken, und dieſs beweist, meines Erachtens, ziemlich klar, dafs die Theorie des Hrn. Forbes nicht zulässig ist.

Es ist fast überflüssig zu bemerken, dafs die mehr oder weniger verschiedene Wirkung der geritzten oder gepulverten nicht metallischen Körper und die constante Wirkung der Metalldrähte und Metallpulver sich vollkommen durch das Diffusionsvermögen erklärt, welches wir in diesem Anhang und der ihm vorangegangenen Abhandlung studirt haben.

V. *Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper*; von *Victor Regnault*.

Zweite Abhandlung [1]).

Ueber die specifische Wärme starrer und flüssiger Verbindungen.

Die ziemlich zahlreichen Untersuchungen, welche man bisher über die Wärmecapacität zusammengesetzter Körper angestellt hat, reichen weder hin, für diese Körper ein ähnliches Gesetz aufzustellen, wie man für die einfachen aufgefunden hat, noch zu zeigen, was für Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen der zusam-

1) Aus den *Annal. de chim. et de phys. Scr. III T. I p.* 129. Die erste Abhandlung wurde in d. Annal. Bd. LI S. 44 und 213 mitgetheilt.

Digitized by Google

mengesetzten Körper und denen ihrer Bestandtheile stattfinden. Die hauptsächlichsten Versuche über diesen Gegenstand rühren von Hrn. Avogadro und Hrn. Neumann her.

Hr. Avogadro (*Memorie della Società Italiana, T. XIX*), von Delaroche und Berard's Resultaten über die einfachen und zusammengesetzten Gase ausgehend, glaubte folgendes allgemeines Gesetz aufstellen zu können. *Die specifische Wärme der zusammengesetzten Gase, bei gleichem Volum, wird ausgedrückt durch die Quadratwurzel aus der ganzen oder gebrochenen Zahl der Volume einfacher Gase, die in Einem Volum des zusammengesetzten Gases enthalten sind, dabei die specifische Wärme eines gleichen Volums irgend eines einfachen Gases als Einheit genommen.* Nimmt man an, dafs, bei Gleichheit der Temperatur und des Drucks, die Volume der einfachen Gase den Atomgewichten derselben entsprechen, so kann diefs Gesetz einfacher so aufgestellt werden: *Die specifische Wärme eines zusammengesetzten Gas-Atoms wird ausgedrückt durch die Quadratwurzel aus der ganzen oder gebrochenen Zahl der einfachen Gas-Atome, die zur Bildung dieses zusammengesetzten Atoms beitragen.*

Einige Zeit darauf suchte Hr. Avogadro in einer bedeutenden Arbeit (*Memorie della Società Italiana, T. XX*) diefs Gesetz auf die starren und flüssigen Verbindungen auszudehnen, indem er es folgendermafsen aufstellte: *Die specifische Wärme eines Atoms von einem zusammengesetzten Körper ist gleich der Quadratwurzel aus der ganzen oder gebrochenen Zahl von Atomen oder Atomentheilen, die zur Bildung dieses Atomes des zusammengesetzten Körpers beitragen, so wie er sich im starren oder flüssigen Zustande befindet, dabei die specifische Wärme eines Atoms von irgend einem einfachen Körper in demselben Zustand als Einheit genommen.*

Da diese Gesetze nicht durch Raisonnement, son-

Digitized by Google

dern empirisch aufgestellt wurden, so besteht offenbar das einzige Mittel sie zu controliren darin, dafs man nachsieht, ob sie den beobachteten Zahlen genügen. Und diefs hat in der That Hr. Avogadro durch eine Anzahl directer Versuche zu bewerkstelligen gesucht.

Um dieselbe Zeit erschien die Arbeit des Herrn Neumann (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII S. 1). Dieser geschickte Physiker machte viele Versuche über zusammengesetzte Substanzen, hauptsächlich aber über Minerale, welche, der Mehrzahl nach, wegen ihrer verwickelten Zusammensetzung und der Unsicherheit derselben, schwer zur Aufsuchung eines Gesetzes geeignet sind. Durch den Vergleich der Zahlen, die bei einigen kohlensauren und schwefelsauren Salzen von Oxyden mit Einem Atom Sauerstoff erhalten wurden, sucht Hr. Neumann indefs zu beweisen, *dafs bei jeder dieser Klasse von Salzen die specifischen Wärmen sich umgekehrt wie die Atomgewichte verhalten.* Vergleiche einiger Oxyde mit einigen Sulfiden führten ihn zur Annahme eines analogen Gesetzes für jede dieser Gattungen von Verbindungen.

Die Versuche, die Hr. Neumann zur Stütze dieses Gesetzes anführt, scheinen mir nicht zahlreich genug, und mehre derselben zu stark von den berechneten Resultaten abzuweichen oder sich auf Substanzen von zu ungewisser Zusammensetzung zu beziehen, als dafs man die obige Beziehung für bewiesen ansehen könnte. Diese Bemerkung wird noch gegründeter erscheinen, wenn man beachtet, dafs Hr. Neumann oft für die nämliche Substanz, aber mittelst verschiedener Methoden, sehr ungleiche Zahlen erhalten hat, und dafs er in der Regel derjenigen, die am wenigsten von seinem Gesetze abweicht, den Vorzug giebt.

Das sind, meines Wissens, die vorzüglichsten experimentellen Untersuchungen, welche die Bestimmung der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper zum

Digitized by Google

Zweck hatten; dazu kommen noch die letzten Untersuchungen Dulong's über die specifische Wärme zusammengesetzter Gase, und die neueren der HH. De la Rive und Marcet, welche diese geschickten Physiker aber noch in diesem Augenblick fortsetzen.

Die Aufgabe von der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper kann unter zwei Gesichtspunkten aufgefafst werden. Man kann fragen:

1) Giebt es in jeder Klasse von zusammengesetzten Körpern eine ähnliche Relation wie die von Dulong und Petit bei einfachen Körpern entdeckte? Diefs ist der Gesichtspunkt, dem Hr. Neumann gefolgt ist.

2) Giebt es ein einfaches Verhältnifs zwischen der specifischen Wärme einer Verbindung und der ihrer Bestandtheile? Diese zweite Frage, welche nothwendig die erste einschliefst, wurde von Hrn. Avogadro behandelt.

In dieser Abhandlung werde ich mich nur mit Aufsuchung der in jeder Klasse von chemischen Verbindungen etwa vorhandenen Beziehungen beschäftigen, und für den Augenblick die zweite Frage nicht berühren. Wenn man die Resultate über die in dieser Arbeit untersuchten starren und flüssigen Verbindungen studirt, wird man sich leicht überzeugen, dafs diese Körper nicht auf eine sichere Weise zur Untersuchung der zwischen den specifischen Wärmen zusammengesetzter Körper und den ihrer Bestandtheile etwa vorhandenen Beziehungen geeignet sind. Ich bin Willens diese Aufgabe zu behandeln, wenn ich meine Versuche über die specifische Wärme der gasigen Körper beendet haben werde.

Die von mir untersuchten Körper bringe ich in fünf Abschnitte: der erste enthält die Legirungen, der zweite die Oxyde, der dritte die Sulfide, der vierte die Chloride, Bromide und Jodide, und der fünfte die Salze von Oxyden mit Sauerstoffsäuren.

Die in dieser Abhandlung angeführten Versuche wur-

Digitized by Google

den nach der Mengungsmethode angestellt, genau wie es in meiner ersten Arbeit ausführlich beschrieben wurde [1]). Ich füge hier nur noch einige Bemerkungen hinzu, die sich auf die zu ergreifenden Vorsichtsmafsregeln beziehen, wenn sich die Substanzen in gewissen Zuständen befinden.

Sehr viele Körper lassen sich nur pulverförmig erhalten; dieser Zustand ist zur Bestimmung der specifischen Wärme höchst ungünstig, wie ich schon zu bemerken Gelegenheit hatte. Knetet man das Pulver mit Wasser an, bildet aus dem Teige Kügelchen und glüht dieselben, so erhält man oft kleine, ziemlich zusammenhängende Massen, so dafs man sie unmittelbar in die Körbchen aus Messingdraht bringen kann, deren ich mich zu den Versuchen bediene; allein man ist dann zuweilen einer Fehlerquelle ausgesetzt, welche die specifische Wärme merklich ändern kann. Diese Fehlerquelle rührt davon her, dafs poröse oder fein zertheilte Körper bei ihrer Anfeuchtung mit Wasser eine beträchtliche Wärme entwickeln. Diese Thatsache ist vor langer Zeit von Pouillet beobachtet [2]). Die entwickelte Wärmemenge ist verschieden nach der Natur und dem Zustand der Substanz. Es hält nicht schwer mit meinem Apparat zu beweisen, dafs diese Wärme-Entwicklung einen merklichen Einfluſs auf die Resultate ausüben kann. Es genügt dazu, das Körbchen mit der porösen Substanz und das mit Wasser gefüllte Kühlgefäfs, bedeckt, damit diefs Wasser nicht durch Verdampfung unter die Temperatur der umgebenden Luft hinabsinke, neben einander eine ganze Nacht hindurch in einem und demselben Kasten stehen zu lassen. Taucht man dann das Körbchen in Wasser

1) Annalen, Bd. LI S. 57.

2) *Annal. de chim. et de phys. T. XX p.* 141. (Gilbert's Ann. Bd. LXXIII S. 356.

Digitized by Google

ser, so sieht man immer das Thermometer um einige Hundertel eines Grades steigen.

Ich habe nicht gesucht, die aus dieser Ursache entwickelte Wärmemenge für jede Substanz direct zu bestimmen, sondern mich nur versichert, dafs sie bei einigen Substanzen bis auf etwa $\frac{1}{50}$ der Wärmecapacität steigen kann. Ich werde bei Angabe der über die verschiedenen Körper erlangten Zahlen sorgfältig bemerken, ob jene Fehlerquelle auf diese Zahlen von Einfluſs gewesen sey.

Offenbar würde man jede Unsicherheit in dieser Beziehung vermeiden, wenn man die sehr zertheilte Substanz in kleine Gefäſse mit dünnen Wänden hermetisch einschlösse; allein man würde dann in einen Uebelstand verfallen, der weit gröſser wäre als der, den man vermeiden wollte. Das System wird dadurch ein so schlechter Wärmeleiter, dafs die Substanz im Moment ihrer Eintauchung die Temperatur des umgebenden Wassers nur sehr langsam annimmt. Man erhält dann immer eine zu kleine Zahl für die specifische Wärme. Zwar kann man das System besser leitend machen, wenn man die in die kleinen Gefäſse gebrachte Substanz zuvor mit einer bekannten Wassermenge benetzt, die man dann später in Rechnung zieht. Allein dieses Verfahren hat den Nachtheil, dafs zur vollständigen Benetzung eine ziemlich bedeutende Menge Wasser erforderlich ist, so dafs die Wärmemenge, welche die auf ihre specifische Wärme zu prüfende Substanz bei dem Versuche abgiebt, nur ein Bruchtheil derjenigen Wärme ist, welche das beigemengte Wasser abgiebt. Der bei dem Versuch begangene Fehler wirft sich sonach ganz auf die gesuchte Zahl.

Die salzartigen Substanzen, die ohne Veränderung geschmolzen werden konnten, wurden zu Platten ausgegossen und dann zerstofsen; wenn diese Substanzen indefs sehr zerflieſslich sind, kann man sie nicht ohne Nachtheil in diese Form versetzen, weil sie alsdann der Feuchtig-

Digitized by Google

keit der Luft eine zu grofse Oberfläche darbieten. Es ist dann besser das Salz in einem Platintiegel zu Einer Masse zu schmelzen, und, während es noch heifs ist, auf der Oberfläche mit etwas Oel zu reiben, hierauf mit Fliefspapier abzuwischen. Die dünne Oelschicht, die auf der Oberfläche haften bleibt, hat kein merkliches Gewicht, reicht aber hin, für einige Augenblicke die hygrometrische Einwirkung der Luft abzuhalten, so dafs man die Masse wägen kann. Man bringt sie alsdann in das Körbchen. Bei dem Versuch zur Bestimmung der specifischen Wärme sieht man, dafs, wegen der Gröfse der Masse, das Maximum der Temperatur des in dem Kühlgefäfs enthaltenen Terpenthinöls sich nach der Eintauchung etwas später einstellt, als bei den gewöhnlichen Versuchen; allein dieser Umstand bewirkt keinen beträchtlichen Fehler, wie man findet, wenn man den absteigenden Gang des Thermometers beobachtet und die Formel anwendet [1]). Für einige sehr zerfliefsliche Substanzen, z. B. Chlorzink, reicht diese Vorsicht nicht hin; man ist, um den Zutritt der Luft abzuhalten, genöthigt, das geschmolzene Chlorid in eine dünne, unten verschlossene Glasröhre zu giefsen.

Ich habe in dieser Abhandlung die nämlichen Bezeichnungen gebraucht, wie in meiner ersten [2]). Um die zu den Berechnungen erforderlichen Angaben zu vervollständigen füge ich nur noch die Wasser-Werthe zweier bei den früheren Versuchen noch nicht gebrauchter Körbchen aus Messingdraht hinzu. Sie sind: Korb $I=0{,}622$ Grm. und Korb $K=0{,}601$ Grm.

[Der Raumersparung halber geben wir hier die Data der Versuche, ohne eins derselben fortzulassen, in anderer Anordnung als das Original; auch erinnern wir, dafs bedeutet: M = das Gewicht der Substanz, in Grammen, der Buchstab daneben den Korb, der die Substanz einschlofs;

1) Annalen, Bd. LI S. 64.

2) Annalen, Bd. LI S. 69.

Digitized by Google

F = die stationäre Temperatur der Darre in Centigraden; A = das Gewicht des Wassers, in Grammen; ϑ = die endliche Maximumtemperatur des Wassers, in Centigraden; ϑ' = die Temperatur der äufseren Luft, in Centigraden; $\Delta\vartheta$ = den erzeugten Temperatur-Anwuchs, in Centigraden; t = die Zeit zwischen der Beobachtung der anfänglichen Temperatur und der der Maximum-Temperatur, in Secunden ausgedrückt. Wenn Terpenthinöl angewandt ward, steht *Es* in der Spalte *A*.]

M.	*T*	*A.*	ϑ.	ϑ'.	$\Delta\vartheta$.	*t.*	Spec. Wärme

I. Abschnitt. Legirungen[1]).

Abtheilung *A*.

1 At Blei + 1 At. Zinn. Dichte 9,387 bei 13°,3 C.

405,94 ; *B.*	98,74	462,41	11,83	12,89	3,254	105	0,04058
405,94 ; *B.*	98,42	462,41	12,04	12,34	3,246	95	0,04087

1 At. Blei und 2 At. Zinn. Dichte 8,777 bei 13°,3.

393,81 ; *E.*	98,74	462,45	10,18	10,04	3,545	105	0,04526
393,81 ; *E.*	98,36	462,45	10,18	9,74	3,495	135	0,04487

1 At. Blei und 1 At. Antimon.

480,86 ; *E.*	98,42	462,45	10,28	8,54	3,662	120	0,03877
480,86 ; *E.*	98,17	462,45	10,49	9,82	3,662	105	0,03882

1 At. Wismuth + 1 At. Zinn. Dichte 8,759.

404,11 ; *E.*	98,74	462,10	19,76	18,87	2,888	150	0,04024
404,11 ; *E.*	98,42	462,10	19,95	18,87	2,830	150	0,03977

1 At. Wismuth + 2 At. Zinn. Dichte 8,085.

394,61 ; *E.*	98,89	462,10	19,94	19,48	3,146	120	0,04500
394,61 ; *E.*	99,05	462,00	21,05	21,14	3,121	120	0,04507

1) Die Legirungen bereitete ich selbst aus recht reinen Metallen. Die Metalle wurden gemengt, als Pulver wenn es nöthig schien, dann in einem irdenen Tiegel geschmolzen; die geschmolzene Masse wurde, um sie homogen zu machen, mit einem Glas- oder Eisenstab wohl umgerührt, und dann durch Ausgiefsung auf einen kalten Körper rasch zum Erstarren gebracht. Alle Legirungen wurden immer nach einfachen Atomverhältnissen zusammengesetzt.

Ich unterscheide zweierlei Legirungen: solche, deren Schmelzpunkt weit über 100° C. liegt, und solche, die unter 100° schmelzen, oder bei 100° nicht sehr entfernt von ihrem Schmelzpunkt sind, und gewöhnlich bei Annäherung an 100° sehr weich werden.

Digitized by Google

M.	*T.*	*A.*	*θ.*	*θ'.*	*Δθ.*	*t.*	Spec. Wärme
2 At. Zinn +1 At. Wismuth +1 At. Antimon. Dichte 7,883 bei 20°.							
403,90 ; *E.*	99,05	462,00	22,41	19,34	3,196	150	0,04674
403,90 ; *E.*	98,74	462,00	21,87	22,04	3,188	150	0,04567
2 At. Zinn +1 At. Wismuth +1 At. Antimon +2 At. Zink.							
327,31 ; *E.*	98,58	462,10	20,09	17,84	3,237	150	0,05701
327,31 ; *E.*	98,95	462,10	20,12	19,64	3,246	120	0,05612

Abtheilung *B.*

1 At. Blei +2 At. Zinn +1 At. Wismuth. Dichte 9,194 bei 11° [1].

404,06 ; *E.*	98,11	462,45	10,57	9,82	3,570	150	0,04512
404,06 ; *E.*	98,11	462,45	10,53	9,45	3,512	135	0,04439

1 At. Blei +2 Zinn +2 At. Wismuth. Dichte 9,253 bei 20° [2].

380,50 ; *E.*	94,00	462,25	18,95	18,74	3,853	240	0,06077
320,40 ; *E.*	93,69	462,10	19,53	19,34	3,229	300	0,06087

1 At. Quecksilber +1 At. Zinn [3].

380,50 ; *E.*	98,42	462,10	21,98	20,38	5,110	120	0,07235
380,50 ; *E.*	99,20	462,10	21,55	19,34	5,251	150	0,07353

1 At. Quecksilber +2 At. Zinn [4].

389,50 ; *E.*	98,58	462,00	25,05	24,88	4,186	120	0,06591

1) Diese Legirung schmilzt schon gegen 120° C.

2) Diese Legirung schmilzt einige Grade unter 100° C. Man konnte sie in der Darre erhitzen, aber nur wenn man die unteren Kappen offen hielt. Die stationäre Temperatur stieg dann nicht über 95°.

3) Diefs Amalgam bildet eine ziemlich feste, sehr glänzende, silberweifse Masse, die unten am Boden farrenkrautähnliche Blättchen zeigt. In siedendem Wasser schmilzt es nicht, behält vielmehr seine Form. Aus Furcht indefs, dafs Stücke durch die Maschen des Korbes gehen möchten, gofs man es schmelzend in eine Glasröhre. Das *Gewicht dieser Glasröhre* war bei beiden Versuchen =14,66 Grm.

4) Diefs Amalgam schmilzt nicht in siedendem Wasser; vielmehr behält es in Stücken vollkommen seine Form. Doch wird es so weich, dafs man es leicht mit einem Messer schneiden kann. Das Amalgam wurde unmittelbar in den Korb gebracht.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme
1 At. Quecksilber +1 At. Blei [1]).							
434,80 ; *E.*	99,05	462,00	22,16	22,04	3,362	120	0,03824
434,80 ; *E.*	98,80	462,00	23,15	22,04	3,296	150	0,03829

II. Abschnitt. Oxyde.

A. Oxyde, RO.

Bleioxyd; geschmolzenes [2]).							
294,06 ; *K.*	97,40	462,30	12,80	12,59	2,829	150	0,05096
294,06 ; *K.*	97,25	462,20	13,65	12,45	2,763	180	0,05074
294,06 ; *K.*	97,25	462,30	12,22	11,84	2,838	150	0,05097
Bleioxyd; blofs geglüht [3]).							
238,96 ; *E.*	96,84	462,10	21,67	20,09	2,921	300	0,05117
238,17 ; *E.*	99,05	462,10	21,70	22,94	3,079	300	0,05119
Quecksilberoxyd [4]).							
206,35 ; *D.*	98,26	462,45	4,59	4,97	2,455	120	0,05149
240,99 ; *D.*	98,42	462,45	5,59	5,84	2,813	120	0,05210
Manganoxydul [5]).							
92,87 ; *D.*	98,57	462,39	12,29	12,11	2,979	95	0,15635
98,66 ; *D.*	97,79	462,36	12,72	12,52	3,121	90	0,15767

1) Silberweifs, weich, zwischen den Fingern etwas stark gedrückt, zerbröckelnd, bei 100° C. nicht schmelzend; Stücke behalten in siedendem Wasser ihre Form; ein starker Druck quetscht einige Quecksilbertröpfchen heraus. Diefs Amalgam wurde in eine *Glasröhre* gebracht, deren *Gewicht* bei beiden Versuchen =14,66 Grm.

2) Sehr reine Mennige in einem Tiegel geschmolzen.

3) Krystallisirte Bleiglätte, bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Sie wurde in eine *Glasröhre* gebracht, deren *Gewicht* bei jedem Versuch =26,44 Grammen.

4) Herrührend von der Zersetzung des Nitrats durch eine mäfsige Hitze; krystallinisch, bei Befeuchtung mit Wasser keine merkliche Wärme entwickelnd.

5) Graubraunsteinerz, durch Schlämmen gereinigt, darauf in einen beschlagenen Tiegel heftig geglüht; das Oxydul schön krautgrün, stark zusammengebacken.

Digitized by Google

M.	*T.*	*A.*	*ϑ.*	*ϑ'.*	*Δϑ.*	*t.*	Spec. Wärme
Kupferoxyd [1]).							
76,16 ; *D.*	98,11	462,39	11,61	12,59	2,305	90	0,14201
Nickeloxyd [2]).							
100,66 ; *D.*	98,58	462,45	4,98	3,00	3,587	180	0,16278
93,26 ; *K.*	96,85	462,42	9,09	7,79	2,938	150	0,16190
102,55 ; *K.*	97,82	462,30	12,32	10,94	3,079	150	0,15890
100,46 ; *K.*	97,52	462,30	12,35	11,54	3,013	150	0,15880
Bittererde [3]). *Es*							
32,00 ; *F.*	99,52	416,10	23,72	22,49	3,504	180	0,24394
Zinkoxyd [4]).							
170,00 ; *E.*	98,26	462,00	22,28	19,64	3,504	150	0,12378
150,62 ; *E.*	98,58	462,00	21,36	19,64	3,254	120	0,12657
80,06 ; *B.*	97,89	462,36	12,72	11,69	2,663	210	0,12302
90,19 ; *B.*	97,89	462,36	12,75	11,09	2,921	210	0,12582

1) Durch Glühen des Nitrats bereitet. Das gepülverte Oxyd ward mit einer kleinen Menge concentrirter Lösung von salpetersaurem Kupfer angerührt, der Teig stark geknetet und zu Kügelchen geformt, die mehre Stunden dunkelroth geglüht wurden. Das rückständige Oxyd bildete ziemlich harte Massen, die sich ziemlich schwer vom Wasser durchdringen liefsen.

2) Durch Glühen von recht reinem Nitrat; das rückständige Oxyd bildete eine poröse Masse, die bei Anfeuchtung etwas Wärme entwikkelte, daher die spec. Wärme etwas zu stark seyn kann. — Dasselbe Oxyd vor der Esse geglüht, gab die beiden letzten Resultate, die merklich geringer sind. Mit Salpetersäure behandelt, entwickelte die Masse keine rothen Dämpfe, Beweis, dafs keine Reduction stattfand.

3) Durch starkes Glühen des Nitrats. Wegen geringer Menge dieses Oxyds wurde Terpenthinöl (*Es*) angewandt.

4) Das Zinkoxyd, durch Glühen des Nitrats bereitet, war bei den zwei ersten Versuchen zu Kügelchen verfestet, bei den zwei letzten aber pulverförmig und in eine *Messingröhre* von 42,01 Grm. Gewicht eingeschlossen.

Versuche mit wasserfreiem *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, unter Anwendung von Terpenthinöl, gaben keine zuverlässigen Resultate. Diese Basen entwickeln bei Berührung mit Terpenthinöl fortdauernd Wärme, wahrscheinlich durch chemischen Proceſs, und zwar nicht vermöge eines Wassergehaltes dieses Oels, da auch, wenn dieſs 24

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

B. Oxyde, R_2O_3.

Eisenoxyd, Eisenglanz [1]).

138,59 ; *B.*	97,48	462,36	14,30	12,74	4,261	120	0,16658
138,59 ; *B.*	98,26	462,32	15,72	13,20	4,244	100	0,16754
138,59 ; *B.*	97,79	462,32	15,29	13,04	4,220	124	0,16672

dito dito; Colcothar [2]).

76,78 ; *K.*	97,25	462,30	13,45	13,80	2,538	150	0,17569
79,81 ; *K.*	97,25	462,20	15,06	15,60	2,530	180	0,17167

dito dito; Colcothar [3]).

116,89 ; *K.*	97,25	462,30	13,50	13,50	3,662	150	0,16921
116,83 ; *K.*	97,67	462,40	13,09	12,00	3,637	120	0,16707

Arsenige Säure [4]).

105,97 : *B.*	97,48	462,32	14,18	12,52	2,622	110	0,13072
105,97 ; *B.*	97,79	462,32	12,77	10,94	2,588	90	0,12624
105,97 ; *B.*	97,48	462,32	12,48	10,19	2,580	130	0,12663
155,48 ; *K.*	97,25	462,20	14,67	14,09	3,595	150	0,12696

Stunden auf geschmolzenem Chlorcalcium gestanden, noch eine Wärmeentwicklung mit wasserfreiem Baryt stattfindet.

1) Der Eisenglanz, wohl krystallisirt, höchst sorgfältig ausgelesen.

2) Der Colcothar war durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisen bei mäfsiger Hitze bereitet, durch Kochen mit einer Lösung von Aetzkali von der letzten Spur von Schwefelsäure befreit und darauf schwach geglüht. Zu dem zweiten Versuch war derselbe Colcothar abermals, und zwar stärker geglüht.

3) Derselbe Colcothar durch starkes Glühen zu sehr harten, vollkommen compacten Massen verfestet. Zu dem zweiten Versuch war er noch einmal und stark geglüht worden.

Die Versuche mit dem Colcothar beweisen, dafs die Wärmecapacität des Eisenoxyds durch das Glühen vermindert wird, und endlich mit der des Eisenglanzes zusammenfällt. Die gröfsere Capacität des schwach geglühten Oxyds rührt wohl, wenigstens theilweis, davon her, dafs es dann poröser ist, und in Folge dessen bei der Benässung etwas Wärme entwickelt. Schon das Nickeloxyd (S. 70) lieferte ein ähnliches Resultat.

4) Die arsenige Säure wurde im glasigen und porcellanartigen Zustande angewandt, dabei aber keine merkliche Verschiedenheit der specifischen

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme
Chromoxyd [1]).							
74,53 ; *K.*	97,25	462,23	13,72	14,10	2,530	180	0,18083
82,91 ; *K.*	97,25	462,20	15,37	14,54	2,713	180	0,17809
Thonerde; Korund, in Stücken von 6seitigen Prism.							
132,11 ; *B.*	98,11	462,45	8,71	5,85	5,143	120	0,19762
dito dito; Sapphir.							
34,60 ; *K.*	97,25	462,40	7,25	9,44	1,498	120	0,21863
34,60 ; *K.*	97,40	462,40	9,80	10,34	1,432	120	0,21895
34,60 ; *K.*	97,25	462,40	7,83	7,79	1,432	120	0,21440
Wismuthoxyd [2]).							
239,06 ; *K.*	96,85	462,30	12,89	11,09	2,738	150	0,06163
239,06 ; *K.*	97,25	462,40	11,41	12,14	2,780	150	0,06042
239,06 ; *K.*	97,46	462,40	11,82	12,30	2,780	150	0,06065
Antimonoxyd [3]).							
203,36 ; *B.*	98,26	462,32	14,54	13,49	3,479	105	0,09111
203,36 ; *B.*	98,42	462,32	14,58	13,79	3,437	140	0,08983
203,36 ; *B.*	99,53	462,28	15,65	14,61	3,420	110	0,08932

Wärme beobachtet. Allein es mufs bemerkt werden, dafs die glasige Säure bei 100° schnell porcellanartig wird, so dafs, selbst wenn man eine vollkommen glasige Säure in den Korb bringt, der Versuch nichts desto weniger mit einer zum grofsen Theil porcellanartigen Säure gemacht wird. Die Versuche wurden mit Wasser angestellt, da man sich überzeugte, dafs die Löslichkeit der Säure keinen merklichen Einfluſs ausübte. Ein Versuch mit Terpenthinöl gab dasselbe Resultat; die Zahlen gingen indefs verloren.

1) Bereitet durch Rothglühen des Kali-Bichromats mit Schwefel, Waschen mit siedendem Wasser und Rösten des Products zur Verbrennung des noch rückständigen Schwefels; dann abermals mit Wasser gekocht, zu Kügelchen geformt und geglüht, stellte es schwach zusammenhaftende Massen dar, die aber poröse waren und bei Befeuchtung etwas Wärme entwickelten, wodurch die beobachtete spec. Wärme etwas zu stark ausfallen mufste.

2) Durch Glühen des Nitrats in einem Platintiegel bis zum Schmelzen des Oxyds.

3) Durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Antimon und antimoniger Säure in gehörigem Verhältnifs.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

C. Oxyde, RO_2.

Zinnsäure (Zinnstein, sehr gut krystallisirt).

186,20 ; *A.*	97,79	462,23	16,17	15,74	3,279	110	0,09382
186,20 ; *A.*	98,11	462,28	15,47	13,94	3,287	110	0,09328
186,20 ; *A.*	98,42	462,23	16,98	16,72	3,237	124	0,09268

Titansäure, künstliche [1]).

98,97 ; *B.*	98,57	462,32	15,35	17,24	3,229	100	0,17227
92,47 ; *B.*	98,42	462,23	16,17	16,37	3,029	140	0,17101

dito dito, Rutil, wohl krystallisirt.

163,18 ; *K.*	97,40	462,20	17,44	14,70	4,835	120	0,17028
163,18 ; *K.*	97,82	462,20	16,56	13,75	4,910	120	0,17036

Antimonige Säure [2]).

82,90 ; *E.*	99,20	462,00	22,89	24,14	2,097	270	0,09431
75,56 ; *E.*	98,80	462,00	24,15	24,88	1,972	270	0,09596

D. Oxyde, RO_3.

Wolframsäure [3]).

186,71 ; *B.*	98,29	462,45	5,67	2,88	4,020	300	0,08003
182,87 ; *B.*	98,11	462,35	9,59	7,19	3,787	240	0,07963

Molybdänsäure [4]). *Es*

62,95 ; *F.*	98,57	421,43	8,14	7,94	4,577	180	0,13705
69,57 ; *F.*	98,57	421,30	9,41	10,79	4,885	150	0,12775

1) Auf nassem Wege bereitet, darauf stark geglüht.

2) Antimon mit Salpetersäure behandelt, darauf stark geglüht. Das pulverförmige Oxyd wurde in eine offene *Glasröhre* gebracht, die bei jedem Versuch 20,50 Grm. wog. — Die antimonige Säure wurde hier aufgestellt, obwohl es nicht erwiesen scheint, dafs sie die Formel SbO_2 habe.

Mit *Manganhyperoxyd* wurden keine Versuche gemacht, weil keins zu erlangen, das nicht Wasser beim Glühen entwickelt hätte.

3) Aus wolframsaurem Ammoniak durch Rösten an der Luft bereitet, in einen *Messingcylinder* gebracht, der bei jedem Versuch 51,08 Grm. wog.

4) Durch Rösten aus molybdänsaurem Ammoniak und Glühen im Platintiegel. Versuch in *Terpenthinöl* gemacht.

Digitized by Google

M,	T.	A.	ϑ.	ϑ'.	Δϑ.	t.	Spec. Wärme
Kieselsäure (Bergkrystall).							
131,65 ; *B.*	98,74	462,41	13,18	11,13	4,785	90	0,19196
131,32 ; *B.*	98,42	462,40	13,57	12,27	4,702	110	0,19045
131,32 ; *B.*	98,74	462,45	11,77	10,87	4,852	120	0,19163
Borsäure [1]) *Es*							
42,19 ; *F.*	98,37	419,60	15,29	13,94	4,852	150	0,23872
56,70 ; *F.*	98,11	419,60	16,69	13,19	6,175	150	0,23615

E. Verschiedene Oxyde.

Magneteisenstein [2]).							
137,00 ; *E.*	98,74	462,10	23,28	21,74	3,820	120	0,16686
137,00 ; *E.*	98,90	462,00	24,21	22,49	3,820	90	0,16872

III. Abschnitt. Schwefelmetalle.

A. Schwefelmetalle, RS.

Schwefeleisen [3]).							
223,82 ; *B.*	98,11	440,36	16,93	11,39	5,609	145	0,13532
223,82 ; *B.*	97,79	440,36	16,92	10,65	5,643	138	0,13674
223,82 ; *B.*	97,79	440,39	15,22	11,39	5,759	130	0,13570
223,82 ; *B.*	99,05	440,36	17,22	14,09	5,684	145	0,13504
Schwefelnickel, geschmolzen [4]).							
187,71 ; *A.*	97,79	440,36	16,04	12,59	4,536	150	0.12804
187,71 ; *A.*	97,79	440,42	14,36	11,09	4,636	145	0,12820
187,71 ; *A.*	98,11	440,39	15,47	12,44	4,594	145	0,12814
Schwefelkobalt [5]) *Es*							
45,28 ; *F.*	98,42	410,90	12,06	11,54	3,004	105	0,12581
45,28 ; *F.*	98,42	419,70	13,47	12,14	2,913	90	0,12443

1) Borsäure frisch geschmolzen. Versuch in Terpenthinöl gemacht.

Bor- und *Kieselsäure* sind hier unter den Oxyden mit 3 At. Sauerstoff aufgeführt, wiewohl es noch nicht erwiesen ist, dafs sie hieher gehören.

2) Sehr reine Stücke eines octaëdrischen Krystalls.

3) Bei hoher Temperatur geschmolzen; entwickelte mit Säuren reines Schwefelwasserstoffgas.

4) Geschmolzen; entwickelte mit Säuren reinen Schwefelwasserstoff.

5) Geschmolzen; nicht ganz rein; das mit Säuren entwickelte Gas ent-

Digitized by Google

M	*T.*	*A.*	*θ.*	*θ'.*	*Δθ.*	*t.*	Spec. Wärme
Schwefelzink (Blende, gut krystall., sehr rein).							
228,40 ; *B.*	97,79	440,39	15,93	11,54	5,268	165	0,12305
228,40 ; *B.*	98,42	440,42	14,32	11,24	5,435	160	0,12300
Schwefelblei, Bleiglanz, wohl krystall., wohl ausgesucht.							
347,68 ; *B.*	97,48	440,36	14,47	11,54	3,412	198	0,05087
347,68 ; *B.*	97,79	440,42	12,90	9,74	3,520	135	0,05107
357,68 ; *B.*	99,05	492,10	19,72	19,80	3,229	120	0,05065
Schwefelquecksilber, künstl. Zinnober, sehr rein.							
375,14 ; *B.*	97,79	462,39	13,17	10,19	3,612	155	0,05137
375,14 ; *B.*	97,79	462,36	13,00	12,89	3,679	130	0,05149
375,14 ; *B.*	98,26	462,28	15,23	12,59	3,495	120	0,05068
Schwefelzinn [1]).							
167,87 ; *A.*	98,11	440,39	12,68	11,46	2,946	105	0,08408
167,87 ; *A.*	97,63	440,36	14,29	12,14	2,821	135	0,08322

B. Schwefelmetalle, R_2S_3.

Schwefelwismuth [2]).							
323,06 ; *B.*	99,05	462,43	11,37	10,21	3,787	120	0,06038
323,06 ; *B.*	99,05	462,43	11,49	9,77	3,762	150	0,05965
Schwefelantimon [3])							
187,56 ; *E.*	98,74	462,05	22,39	20,09	2,755	150	0,08462
187,56 ; *E.*	99,05	462,00	22,78	21,14	2,680	120	0,08344

hielt etwas Wasserstoffgas. Wegen der geringen Menge des Materials wurde der Versuch in *Terpenthinöl* angestellt.

1) Zinn drei Mal mit Schwefel geschmolzen. Das Sulfur bildete grofse krystallisirte Blättchen.

2) Wismuth mehrmals mit Schwefel geschmolzen; krystallinisch faserige Masse.

3) Natürliches mit Schwefel umgeschmolzen.

Digitized by Google

M	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

C. Schwefelmetalle, RS_2.

Schwefeleisen (Eisenkies) [1]).

148,31 ; *B.*	98,11	440,39	14,09	11,39	3,753	155	0,12927
148,31 ; *B.*	97,63	440,39	14,15	10,65	3,787	120	0,13079
177,81 ; *E.*	98,26	461,90	24,00	22,04	3,786	120	0,12969
177,81 ; *E.*	99,36	162,00	23,92	22,31	3,878	120	0,13061

Schwefelzinn [2]).

142,81 ; *D.*	93,06	462,43	10,79	10,49	3,237	240	0,11788
134,62 ; *D.*	97,32	462,40	12,70	11,81	3,221	150	0,12076

Schwefelmolybdän [3]).

66,58 ; *A.*	97,94	462,35	12,44	11,09	1,731	70	0,12337
66,58 ; *A.*	97,48	462,30	13,54	13,01	1,723	110	0,12493
66,58 ; *A.*	98,26	462,32	13,26	12,74	1,706	90	0,12172

D. Schwefelmetalle, R_2S.

Schwefelkupfer, vor der Esse geschmolzen.

186,10 ; *K.*	97,82	462,40	10,60	7,94	4,278	150	0,12165
186,10 ; *K.*	96,55	462,40	8,89	8,85	4,353	150	0,12121
211,70 ; *K.*	97,40	462,40	7,18	6,30	5,043	180	0,12068

Schwefelsilber [4]).

185,01 ; *K.*	99,70	462,40	9,48	6,74	2,613	240	0,07419
185,01 ; *K.*	96,85	462,40	7,35	8,25	2,805	240	0,07533
179,60 ; *K.*	97,40	462,45	6,18	6,14	2,721	180	0,07411
179,60 ; *K.*	97,25	462,45	6,10	3,15	2,688	150	0,07467

E. Verwickelte Schwefelmetalle.

Magnetkies (von den Pyrenäen, bronzfarben).

148,13 ; *D.*	98,74	462,45	9,48	6,56	6,785	105	0,15948
148,13 ; *D.*	98,42	462,45	9,59	6,29	4,794	120	0,16085

1) Die Versuche wurden mit Stücken von zwei verschiedenen Eisenkiesen angestellt.

2) Käufliches Mussivgold; in Scheibenform gedrückt.

3) Natürliches, wohl ausgesucht, obwohl nicht ganz vom Ganggestein befreit.

4) Geschmolzen; direct aus Schwefel und fein zertheiltem Silber gebildet.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

IV. Abschnitt. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluormetalle.

A. Chlormetalle, R_2Cl_2.

Natriumchlorid [1]). *Es*

46,09 ; *F.*	97,89	419,90	14,55	12,32	4,760	105	0,21362
46,22 ; *F.*	98,11	420,00	14,47	12,23	4,794	120	0,21440

Kaliumchlorid [2]). *Es*

60,11 ; *F.*	98,42	420,30	13,37	11,66	5,160	90	0,17448
60,27 ; *F.*	98,67	420,30	13,83	11,84	5,076	120	0,17142

Quecksilberchlorür, sublimirt.

245,39 ; *D.*	98,58	462,45	6,23	5,55	2,830	130	0,05213
245,81 ; *D.*	98,42	462,45	6,90	5,22	2,838	105	0,05196

Kupferchlorür [3]). *Es*

87,26 ; *E.*	98,12	419,00	16,75	15,44	5,668	180	0,13725
53,00 ; *E.*	98,42	418,00	18,00	16,64	3,587	150	0,13929

Silberchlorid, in Porcellanschale geschmolzen.

226,76 ; *E.*	98,12	462,32	15,26	14,69	3,803	150	0,09084
226,70 ; *E.*	98,42	462,36	13,85	13,49	3,911	240	0,09157
226,70 ; *E.*	98,12	462,32	15,20	14,69	3,803	180	0,09086

B. Chlormetalle, RCl_2.

Bariumchlorid, geschm. *Es*

93,53 ; *F.*	98,11	420,30	13,48	11,98	4,186	120	0,09023
134,59 ; *F.*	98,17	420,30	15,23	12,64	5,667	135	0,08891

Strontiumchlorid. *Es*

64,86 ; *F.*	98,11	420,30	12,30	11,02	3,936	105	0,11972
73,62 ; *F.*	98,17	420,30	13,15	11,39	4,394	90	0,12008

Bleichlorid [4]). *Es*

108,00 ; *F.*	99,20	416,10	24,52	24,59	3,237	120	0,06643
107,65 ; *F.*	99,20	416,10	23,20	23,14	3,246	120	0,06656

1) Chlornatrium im Platintiegel geschmolzen; Versuch in *Terpenthinöl* angestellt.

2) Chlorkalium, geschmolzen; ebenfalls in *Terpenthinöl.*

3) Durch Schmelzung vom Chlorid im Platintiegel bereitet.

4) Im Platintiegel geschmolzen.

Digitized by Google

M.	*T.*	*A.*	*θ.*	*θ'.*	*Δθ.*	*t.*	Spec. Wärme
Quecksilberchlorid [1]). *Es*							
99,96 ; *F.*	98,26	420,30	12,33	12,44	3,587	150	0,06954
148,14 ; *F.*	98,36	420,30	14,15	11,69	4,910	120	0,06821
Calciumchlorid [2]). *Es*							
62,72 ; *G.*	98,99	416,86	23,71	23,39	4,486	420	0,16453
54,05 ; *G.*	99,20	416,86	22,81	22,34	3,928	390	0,16385
Magniumchlorid [3]) *Es*							
47,70 ; *F.*	99,67	416,00	24,47	22,94	4,086	180	0,19460
Zinkchlorid [4]) *Es*							
37,28 ; *F.*	99,05	416,86	21,39	20,54	2,979	540	0,13618
Manganchlorür [5]) *Es*							
53,56 ; *F.*	98,90	416,86	22,22	21,59	3,479	420	0,14335
56,00 ; *F.*	98,74	416,50	22,50	21,90	3,678	240	0,14175
Zinnchlorür [6]).							
123,05 ; *F.*	98,74	418,00	19,63	16,79	5,618	210	0,10131
122,35 ; *F.*	98,74	418,00	19,41	16,64	5,659	180	0,10192

C. Flüchtige Chloride, RCl_4.

Zinnchlorid [7]).							
102,93 ; *B.*	97,69	462,36	13,47	14,01	3,853	180	0,14705
102,93 ; *B.*	97,79	462,36	13,72	14,16	3,845	240	0,14813

1) In *Terpenthinöl.*

2) Ein einziger geschmolzener Klumpen. In *Terpenthinöl.*

3) Mit Salmiak im Platintiegel geschmolzen. In *Terpenthinöl.*

4) Geschmolzen. In einem *Glasrohr*, das 7,28 Grm. wog. In *Terpenthinöl.*

5) Durch Eintrocknen der wäfsrigen Lösung und Schmelzen im Platintiegel, nach Zusatz von Salzsäure. Trotz aller dieser Sorgfalt hatte sich das Salz theilweis zersetzt, und hinterliefs bei Auflösung in Wasser einen beträchtlichen Rückstand. Die Zahlen sind dadurch nothwendig zu klein. In *Terpenthinöl.*

6) Krystallisirtes Zinn in einer Glasretorte unter Hinüberleiten von Chlorwasserstoffgas geschmolzen. In *Terpenthinöl.*

7) In einem *Glasrohr* von 26,4 Grm. Gewicht.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme
Titanchlorid [1]).							
62,40 ; *B.*	98,67	462,39	12,34	11,23	3,179	190	0,18675
62,40 ; *B.*	98,74	462,40	11,33	12,34	3,271	190	0,19028
62,40 ; *B.*	98,36	462,36	14,16	13,27	3,113	180	0,18732
			D. Flüchtige Chloride R_2Cl_6.				
Arsenikchlorür [2]).							
119,40 ; *B.*	98,11	462,40	13,91	12,56	5,085	300	0,17478
88,71 ; *B.*	98,11	462,40	13,33	13,49	3,903	240	0,17603
88,71 ; *B.*	97,89	462,40	13,51	14,39	3,945	300	0,17730
Phosphorchlorür [3]).							
56,99 ; *B.*	97,82	462,45	10,34	11,84	3,104	180	0,21114
56,99 ; *B.*	97,82	462,40	11,97	12,44	2,988	180	0,20730
			A'. Bromide, R_2Br_2.				
Kaliumbromid [4]) *Es*							
68,95 ; *F.*	98,12	419,00	15,98	15,58	3,820	120	0,11347
66,48 ; *E.*	98,27	419,00	15,30	15,14	3,787	120	0,11297
Natriumchlorid [5]) *Es*							
72,47 ; *F.*	98,42	419,00	16,67	15,14	4,769	150	0,13872
67,85 ; *F.*	98,94	419,00	16,89	15,0	4,461	150	0,13812
Silberbromid, geschmolzen.							
119,78 ; *J.*	98,27	462,30	14,64	15,58	1,689	120	0,07278
119,78 ; *J.*	98,12	462,15	16,57	16,04	1,656	150	0,07422
118,28 ; *J.*	97,82	462,23	14,82	16,18	1,706	120	0,07473

1) In einem *Glasrohr* von 23,9 Grm. Gewicht.

2) Durch Erhitzen von Arsenik in Chlorgas und Abziehen des Products über Arsenik. In einem *Glasrohr*, das bei dem ersten Versuch 33,63 und bei den beiden letzten 24,95 Grm. wog.

3) Durch Behandeln von Phosphor mit Chlor und Abziehen des Products über Phosphor. In einem *Glasrohr*, das 19,03 Grm. wog.

4) Wohl krystallisirtes, im Platintiegel geschmolzen. In *Terpenthinöl.*

5) Geschmolzenes. In *Terpenthinöl.* Unglücklicherweise bemerkte man erst nach dem Versuch, dafs das Bromid Carbonat enthielt, weshalb die specifische Wärme zu hoch ist.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

B'. Bromid, RBr_2.

Bleibromid [1]). *Es*

112,16 ; *E.*	98,42	419,00	13,88	13,94	3,187	210	0,05393
112,16 ; *E.*	98,42	419,00	14,57	15,72	3,179	240	0,05357
112,16 ; *E.*	98,42	418,00	17,44	17,24	2,979	180	0,05243
112,16 ; *E.*	98,74	418,00	17,13	17,24	3,046	210	0,05313

A''. Jodide, R_2J_2.

Kaliumjodid, geschm. *Es*

84,70 ; *F.*	98,74	415,20	26,13	24,00	3,004	180	0,08199
88,37 ; *F.*	98,93	418,00	17,78	16,64	3,470	180	0,08114
118,45 ; *F.*	99,11	418,00	19,05	16,20	4,511	120	0,08203
106,00 ; *F.*	99,05	418,00	17,64	15,90	4,170	150	0,08248

Jodnatrium, geschm. *Es*

106,85 ; *F.*	98,74	419,00	17,13	15,14	4,411	150	0,08701
92,00 ; *F.*	98,74	419,40	15,47	15,44	3,945	150	0,08667

Quecksilberjodür [2]).

138,00 ; *E.*	98,74	462,20	16,81	16,80	1,598	180	0,03967
139,90 ; *E.*	98,80	462,20	17,08	17,09	1,598	180	0,03930

Kupferjodür [3]) *Es*

50,56 ; *F.*	99,05	417,20	20,20	18,74	2,197	180	0,06580
50,56 , *F.*	98,42	418,00	16,96	16,64	2,430	210	0,07159

Silberjodid [4])

130,70 ; *E.*	98,42	462,20	14,72	16,64	1,639	120	0,06147
130,70 ; *E.*	98,27	462,10	15,70	15,90	1,573	120	0,06158
130,70 ; *E.*	98,42	462,10	15,78	15,29	1,573	120	0,06173

B''.

1) Durch Doppelzersetzung bereitet und im Platintiegel geschmolzen.

2) Grüngelbes Pulver, bereitet mit Quecksilber, Jod und Alkohol. In einen Messingcylinder von 31,06 Grm.

3) Durch Doppelzersetzung bereitet, dann im Platintiegel geschmolzen. Die grofse Verschiedenheit beider Resultate wurde erst bemerkt, nachdem das Material weggeschüttet worden.

4) In einer Porcellanschale geschmolzen.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

B''. Jodmetalle, RJ_2.

Bleijodid [1]).

283,35 ;	*I.*	98,42	462,30	13,56	13,48	2,314	180	0,04269
283,35 ;	*I.*	98,27	462,30	14,03	15,00	2,314	150	0,04274
283,35 ;	*I.*	98,12	462,30	14,87	15,44	2,272	150	0,04258

Quecksilberjodid, geschmolzen.

Es

142,05 ;	*F.*	99,36	417,60	19,91	20,00	2,854	240	0,04115
142,06 ;	*F.*	99,05	417,60	19,42	18,89	2,946	150	0,04176
142,20 ;	*A.*	98,59	462,20	15,53	16,04	1,223	120	0,04301

B'''. Fluormetalle, RFl_2.

Calciumfluorid (Flufsspath, wohl krystallisirt [2]).

175,19 ;	*B.*	97,48	462,45	12,19	6,45	6,949	160	0,21458
175,19 ;	*B.*	98,42	462,45	12,14	8,66	7,074	135	0,21456
175,19 ;	*B.*	98,98	462,45	12,22	8,39	7,057	300	0,21562
92,98 ;	*B.*	99,36	462,00	24,29	24,14	3,362	120	0,21686

V. Abschnitt, Salze mit Sauerstoffsäuren.

A. Salpetersaure Salze.

1) $N_2O_5 + R_2O$.

Salpeters. Kali, geschm. *Es*

43,48 ;	*F.*	97,89	420,40	13,59	11,00	5,068	100	0,24004
35,73 ;	*F.*	97,86	420,40	12,82	10,79	4,219	100	0,23746

Salpeters. Natron, geschm. *Es*

41,28 ;	*F.*	97,86	420,30	14,16	11,09	5,501	120	0,27856
41,31 ;	*F.*	98,36	420,30	14,05	11,02	5,534	120	0,27786

Salpeters. Silber, geschm. *Es*

84,30 ;	*F.*	98,74	419,80	16,06	14,24	5,717	180	0,14352

1) Durch Doppelzersetzung bereitet, darauf im Platintiegel geschmolzen.

2) Zu dem letzten Versuch diente derselbe Flufsspath geglüht.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme

2) N_2O_5+RO.

Salpeters. Baryt [1]). *Es*

62,76 ; *F.*	98,11	420,50	12,80	11,02	4,735	90	0,15212
62,77 ; *F.*	98,27	420,50	12,83	11,09	4,744	120	0,15244

B. Chlorsaure Salze, $Cl_2O_5+R_2O$.

Chlors. Kali, geschm. *Es*

55,32 ; *F.*	98,05	419,70	15,67	13,79	5,501	120	0,20990
55,41 ; *F.*	97,86	419,40	16,97	14,39	5,384	105	0,20922

C. Phosphorsaure Salze.

1) $P_2O_5+2R_2O$ (Pyrophosphate).

Phosphors. Kali, geschm. *Es*

50,00 ; *F.*	97,97	418,50	16,87	16,64	4,561	150	0,19179
59,75 ; *F.*	97,97	418,50	17,76	16,64	5,268	210	0,19025

Phosphors. Natr., geschm. *Es*

55,73 ; *E.*	98,12	418,70	17,64	15,58	5,909	210	0,22868
51,85 ; *E.*	97,82	418,70	17,08	14,24	5,460	150	0,22798

2) P_2O_5+2PbO (Phosphat).

Phosphorsaures Bleioxyd [2]).

161,48 ; *K.*	98,12	462,40	11,13	11,40	2,572	120	0,08150
161,48 *K.*	97,25	462,40	11,24	10,64	2,563	150	0,08265

3) P_2O_5+RO (Metaphosphat).

Metaphosphorsaurer Kalk [3]).

135,32 ; *D.*	97,64	462,36	14,94	14,15	5,018	180	0,19822
135,32 ; *D.*	97,79	462,36	14,97	14,32	5,077	180	0,20025

1) *Salpeters. Strontian* gelang nicht wasserfrei zu erhalten. Er verlor seine letzten Portionen Wasser bei einer Temperatur, bei der er sich schon theilweis zersetzte.

2) Durch Eingiefsen von pyrophosphorsaurem Natron in essigsaures Bleioxyd, mehrmaliges Kochen des Niederschlags mit Wasser, Waschen auf dem Filter und Schmelzen im Platintiegel.

3) Doppelt-phosphorsaurer Kalk, im Platintigel geschmolzen.

Digitized by Google

M.	*T.*	*A.*	*θ.*	*θ'.*	*Δθ.*	*t.*	Spec. Wärme

D. Arsensaure Salze.

1) $Ar_2O_5+R_2O$.

Dopp.-arsens. Kali [1]). *Es*

63,98 ;	*F.*	98,12	418,70	16,79	15,28	4,727	180	0,15696
61,27 ;	*F.*	99,05	418,50	16,90	16,20	4,527	180	0,15357
75,40 ;	*F.*	98,74	418,50	18,09	16,18	5,534	180	0,15840

2) Ar_2O_5+3RO.

Arsensaur. Bleioxyd [2]) *Es*

133,46 ;	*K.*	97,52	462,30	12,99	13,50	1,873	120	0,07231
133,46 ;	*K.*	97,25	462,30	13,50	13,50	1,864	120	0,07329

E. Schwefelsaure Salze.

1) SO_3+R_2O.

Schwefels. Kali [3]). *Es*

57,20 ;	*F.*	98,20	420,00	14,47	11,84	5,243	105	0,19034
57,32 ;	*F.*	98,42	420,00	14,66	12,11	5,243	105	0,18987

Schwefels. Natron [4]) *Es*

55,83 ;	*F.*	98,11	420,00	16,33	13,49	6,017	120	0,23143
56,36 ;	*F.*	98,11	420,00	16,90	13,64	6,009	120	0,23087

2) SO_3+RO.

Schwefels. Baryt, Schwerspath, wohl krystall.

147,10 ;	*B.*	98,74	462,41	11,72	11,69	3,271	135	0,11293
147,10 ;	*B.*	98,74	462,45	8,56	8,02	3,379	90	0,11276

1) Geschmolzen im Platintiegel und den Tiegel gleich nach dem Fluſs aus dem Feuer gehoben, um eine anfangende Zersetzung möglichst zu verhindern.

2) Durch Eingieſsen von arsensaurem Natron in essigsaures Blei, Waschen des Niederschlags und Schmelzen im Platintiegel. Dieſs Arseniat hatte wirklich die der Formel entsprechende Zusammensetzung; denn 3 Grm. gaben 3,05 Sulfat, entsprechend 2,24 Oxyd; die Rechnung giebt 2,332.

3) Im Platintiegel geschmolzen.

4) Im Platintiegel geschmolzen.

Digitized by Google

M.	*T.*	*A.*	*θ.*	*θ'.*	*Δθ.*	*t.*	Spec. Wärme
Schwefels. Strontian [1]).							
79,04 ; *F.*	93,05	462,10	19,62	20,39	2,064	150	0,14331
89,90 ; *F.*	98,74	461,80	21,91	21,14	2,214	150	0,14227
Schwefels. Bleioxyd [2]).							
112,97 ; *F.*	98,90	462,00	20,82	21,44	1,781	120	0,08734
196,57 ; *F.*	98,68	462,10	19,02	18,14	3,038	120	0,08711
Schwefels. Kalk, Gyps, stark geglüht.							
42,13 ; *F.*	98,11	420,00	13,36	10,49	4,045	210	0,19656
Schwefels. Bitterde [3]). *Es*							
37,71 ; *E.*	98,74	416,50	23,59	24,44	3,828	210	0,22159

F. Chromsaure Salze.

Neutr. chroms. Kali [4]) *Es*							
74,77 ; *F.*	97,69	419,90	16,75	13,34	6,266	240	0,18493
64,56 ; *F.*	98,26	419,90	16,34	13,19	5,584	135	0,18517
Doppelt. chroms. Kali. *Es*							
67,91 ; *F.*	98,11	419,70	16,17	12,29	5,975	90	0,18899
55,78 ; *F.*	97,94	419,70	15,61	13,49	5,027	120	0,18975

G. Borsaure Salze.

1) $B_2O_6 + R_2O$.

Borsaur. Kali [5]). *Es*							
50,75 ; *F.*	98,74	418,70	16,96	15,58	5,260	180	0,21932
61,65 ; *F.*	98,42	418,70	18,05	15,44	6,175	180	0,22018

1) Durch Zersetzung von salpetersaurem Strontian mit Schwefelsäure, und Glühen des Sulfats, wodurch es in kleinen, ziemlich festen Massen zurückblieb.

2) Durch Zersetzung des Acetats mit Schwefelsäure und starkes Glühen des Sulfats, das dabei in recht festen Massen zurückblieb.

3) Bis zur völligen Vertreibung des Wassers im Platintiegel geglüht.

4) Zuvor roth geglüht.

5) Im Platintiegel geschmolzen.

Digitized by Google

M.	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme
Borsaur. Natron [1]). *Es*							
59,52 ; *F.*	98,11	419,90	16,62	14,59	6,558	120	0,23758
50,70 ; *F.*	98,11	419,90	16,04	13,94	5,692	120	0,23888
2) B_2O_6+RO.							
Borsaur. Bleioxyd [2]).							
195,30 ; *K.*	97,67	462,30	15,44	13,94	4,020	150	0,11441
194,70 ; *K.*	97,82	462,20	16,34	24,09	3,937	180	0,11377
3) $B_2O_6+2R_2O$.							
Borsaur. Kali [3]).							
67,66 ; *K.*	97,52	419,70	15,51	12,45	6,408	180	0,20551
69,48 ; *K.*	97,52	419,70	15,84	12,45	6,492	180	0,20405
Borsaur. Natron [4]) *Es*							
60,14 ; *K.*	97,32	419,70	16,38	12,00	6,949	210	0,25683
60,09 ; *K.*	97,32	419,70	16,72	12,44	6,924	180	0,25734
3) B_2O_6+2RO.							
Borsaur. Bleioxyd [5]).							
282,86 ; *K.*	97,52	462,35	15,29	13,64	4,569	180	0,09004
282,86 ; *K.*	97,52	462,35	15,40	14,24	4,594	180	0,09088
H. Wolframsaure Salze.							
Wolfram, natürl., in sehr reinen Krystallen [6]).							
191,25 ; *D.*	98,42	462,45	5,49	5,25	4,020	100	0,09738
191,25 ; *D.*	98,42	462,45	6,20	4,67	4,003	120	0,09823

1) Geschmolzener Borax.

2) Durch Schmelzen eines innigen und gehörigen Gemenges von Borsäure und Bleiglätte im Platintiegel.

3) Durch Schmelzen eines gehörigen Gemenges von gewöhnlichem borsaurem Kali und kohlensaurem Kali im Platintiegel.

4) Bereitet wie das vorhergehende.

5) Durch Schmelzen eines zweckmäfsigen Gemenges von Borsäure und Bleiglätte im Platintiegel.

6) Hr. Regnault führt den Wolfram als *Tungstate de fer et de manganèse* auf, was er aber, nach der Untersuchung des Grafen Schaffgotsch, nicht ist. (Siehe Annal. Bd. LII S. 475.) *P.*

Digitized by Google

M.	T.	A.	ϑ.	ϑ'.	Δϑ.	t.	Spec. Wärme

I. Kieselsaure Salze.

Kiesels. Zirkonerde; *Zirkon.*

164,27 ; *F.*	99,20	461,90	24,23	23,09	3,945	150	0,14561
164,27 ; *F.*	99,05	461,90	24,18	23,54	3,970	120	0,14555

J. Kohlensaure Salze.

1) CO_2+R_2O.

Kohlens. Kali [1]). *Es*

42,56 ; *G.*	99,36	416,86	22,65	22,49	4,103	420	0,21563
42,30 ; *G.*	99,36	416,86	23,36	22,94	4,070	420	0,21683

Kohlensaur. Natron [2]). *Es*

47,35 ; *F.*	97,94	419,80	15,54	12,89	6,067	120	0,27261
47,78 ; *F.*	98,42	419,80	16,24	13,78	6,109	120	0,27289

2) CO_2+R_2O.

Kohlensaurer Kalk.

a. Kalkspath, sehr rein.

89,19 ; *F.*	99,55	462,10	19,27	20,39	3,329	150	0,20750
89,19 ; *F.*	99,68	462,20	18,43	21,14	3,404	120	0,20865
89,00 ; *F.*	99,18	462,15	18,54	18,74	3,371	120	0,21078
87,50 ; *F.*	99,55	462,10	18,87	19,34	3,271	120	0,20737
89,62 ; *B.*	98,74	462,45	9,66	9,14	3,753	120	0,20942

b. Ein anderer Kalkspath.

113,03 ; *E.*	99,05	462,00	25,81	25,19	3,828	120	0,20829
113,03 ; *E.*	99,05	462,00	26,87	26,54	3,770	120	0,20796

c. Arragonit, wohl krystallisirt.

118,58 ; *B.*	98,42	462,45	11,41	11,09	4,760	195	0,20769
118,58 ; *B.*	98,42	462,39	13,56	11,09	4,594	136	0,20720
110,65 ; *F.*	98,54	462,00	23,05	26,24	3,928	120	0,21020
110,65 ; *F.*	98,74	461,96	24,05	26,53	3,862	120	0,20934
107,72 ; *F.*	99,05	462,10	19,22	19,94	3,970	120	0,20806

1) Im Platintiegel zu Einer Masse geschmolzen.

2) Geschmolzen und zu Platten ausgegossen.

Digitized by Google

M	T.	A.	θ.	θ'.	Δθ.	t.	Spec. Wärme
d. Marmor, weifser körniger.							
133,33 ; *F.*	99,05	462,15	20,58	19,04	4,960	120	0,21656
133,33 ; *F.*	99,68	462,15	19,97	18,89	5,002	120	0,21465
133,33 ; *F.*	99,68	462,15	19,88	17,69	5,018	120	0,21571
130,46 ; *K.*	96,70	462,45	9,14	7,27	5,410	120	0,21710
130,46 ; *K.*	96,85	462,45	9,02	7,04	5,360	150	0,21522
e. Marmor, grauer körniger.							
151,00 ; *F.*	98,42	462,00	22,64	20,09	5,235	150	0,21016
150,55 ; *F.*	98,42	462,00	23,84	20,84	5,093	240	0,20963
f. Kreide; weifse [1]).							
80,04 ; *F.*	98,42	462,10	18,26	22,04	3,121	120	0,21401
91,57 ; *F.*	98,60	462,20	22,67	22,34	3,329	150	0,21569
Dolomit ($CO_2 CaO + CO_2 MgO$) [2]).							
116,37 ; *F.*	99,13	461,80	27,34	27,14	3,995	120	0,21661
115,50 ; *F.*	98,58	461,90	25,58	23,84	4,053	120	0,21824
Kohlens. Baryt, natürl., wohl ausgesucht.							
174,05 ; *B.*	98,74	462,41	11,94	9,89	3,712	110	0,11008
174,05 ; *B.*	98,67	462,45	9,69	10,53	3,862	120	0,11068
Kohlens. Strontian [3]).							
129,81 ; *D.*	97,94	462,45	5,22	4,49	4,053	120	0,14539
104,37 ; *D.*	97,79	462,46	7,56	6,88	3,371	195	0,15283
103,04 ; *D.*	98,11	462,39	12,58	11,69	3,937	300	0,14428
Kohlens. Eisenoxydul, brauner Spatheisenstein.							
158,38 ; *D.*	98,11	462,46	9,57	5,55	6,050	170	0,19386
158,38 ; *D.*	98,36	462,45	8,20	4,42	6,134	190	0,19303

Kohlens. Bleioxyd.

Durch Doppelzersetzung; konnte nicht wasserfrei erhalten werden; das bei 150° C. getrocknete, entwickelte noch Wasser beim Glühen in einer Röhre. In diesem

1) Bei Lösung in Säure 0,015 Rückstand gebend.

2) Dolomit vom Gotthardt; enthielt Gänge von Schwefelkies, wodurch die specifische Wärme zu klein ausfallen mufste.

3) Durch Doppelzersetzung bereitet; der letzte Versuch mittelst eines Messingcylinders angestellt, der 42,01 rm. wog.

Digitized by Google

Zustande von Trockenheit gab es für seine specifische Wärme 0,08596; eine etwas zu starke Zahl. Die letzten Spuren von Wasser gehen erst bei einer Temperatur fort, bei der schon Kohlensäure entweicht.

Uebersicht der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper.

	Mittlere spec. Wärme [1]).	Angenommene Atomgewicht.	Product aus beiden.	Spec. Wärme berechnet.
Abschnitt I. — Legirungen.				
Abtheilung *A*.		Mittel		
1 At. Blei +1 At. Zinn	0,04073	1014,9	41,34	0,04039
1 At. Blei +2 At. Zinn	0,04506	921,7	41,53	0,04461
1 At. Blei +1 At. Antimon	0,03880	1050,5	40,76	0,03883
1 At. Wismuth +1 At. Zinn	0,04000	1032,8	41,31	0,03987
1 At. Wismuth +2 At. Zinn	0,04504	933,7	42,05	0,04415
1 At. Wismuth +2 At. Zinn +1 At. Antimon	0,04621	901,8	41,67	0,04564
1 At. Wismuth +2 At. Zinn +1 At. Ant. +2 At. Zink	0,05657	735,6	41,61	0,05479
Abtheilung *B*.				
1 At. Blei +2 At. Zinn +1 At. Wismuth	0,04476	1023,9	45,83	0,04012
1 At. Blei +2 At. Zinn +2 At. Wismuth	0,06082	1085,2	66,00	0,03785
1 At. Quecks. +1 At. Zinn	0,07294	1000,5	72,97	0,04172
1 At. Quecks. +2 At. Zinn	0,06591	912,1	60,12	0,04563
1 At. Quecks. +1 At. Blei	0,03827	1280,1	48,99	0,03234

1) Wir geben hier nur die Mittelwerthe, da die Resultate der einzelnen Versuche bereits in der vorhergehenden Tafel enthalten sind. *P.*

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme.	Angenommene Atomgew.	Producte aus beiden
Abschnitt II. — Oxyde.			
A. Oxyde, RO.			
Bleioxyd pulverförmig	0,05118	1394,5	71,34
dito geschmolzen	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16234	469,6	76,21
dito geglüht	0,15885	469,6	74,60
		Mittel	72,03
Bittererde	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12480	503,2	62,77
B. Oxyde, R_2O_3.			
Eisenoxyd (Eisenglanz)	0,16695	978,4	163,35
Colcothar, schwach geglüht	0,17569	978,4	171,90
dito nochmals geglüht	0,17167	978,4	168,00
dito stark geglüht	0,16921	978,4	
dito nochm. stark gegl.	0,16814	978,4	164,44
Arsenige Säure	0,12786	1240,1	158,56
Chromoxyd	0,17960	1003,6	180,01
Wismuthoxyd	0,06053	2960,7	179,22
Antimonoxyd	0,09009	1912,9	172,34
		Mittel	169,73
Thonerde (Corund)	0,19762	642,4	126,87
dito (Sapphir)	0,21732	642,4	139,61
C. Oxyde, RO_2.			
Zinnsäure	0,09326	935,3	87,23
Titansäure, künstliche	0,17164	503,7	86,45
dito (Rutil)	0,17032	503,7	85,79
		Mittel	86,49
Antimonige Säure	0,09535	1006,5	95,92
D. Oxyde, RO_3.			
Wolframsäure	0,07983	1483,2	118,38
Molybdänsäure	0,13240	898,5	118,96

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme.	Angenommene Atomgew.	Producte aus beiden
Kieselsäure	0,19132	577,5	110,48
Borsäure	0,23743	436,0	103,52
E. Verwickelte Oxyde.			
Magneteisenstein	0,16780	1417,6	237,87
Abschnitt III. — Schwefelmetalle.			
A. Schwefelmetalle, RS			
Schwefeleisen	0,13570	540,4	73,33
Schwefelnickel	0,12813	570,8	73,15
Schwefelkobalt	0,12512	570,0	71,34
Schwefelzink	0,12303	604,4	74,35
Schwefelblei	0,05086	1495,6	76,00
Schwefelquecksilber	0,05117	1467,0	75,06
Schwefelzinn	0,08365	936,5	78,34
		Mittel	74,51
B. Schwefelmetalle, R_2S_3.			
Schwefelantimon	0,08403	2216,4	186,21
Schwefelwismuth	0,06002	3264,2	195,90
			191,06
C. Schwefelmetalle, RS_2.			
Schwefeleisen (Eisenkies)	0,13009	741,6	96,45
Schwefelzinn	0,11932	1137,7	135,66
Schwefelmolybdän	0,12334	1001,0	123,46
		Mittel	129,56
D. Schwefelmetalle, R_2S.			
Schwefelkupfer	0,12118	992,0	120,21
Schwefelsilber	0,07460	1553,0	115,86
E. Verwickelte Schwefelmetalle.			
Magnetkies	0,16023	?	

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme.	Angenommene Atomgew.	Producte aus beiden.
Abschnitt IV. Chlor-, Brom-, Jod-Fluormetalle.			
A. Chlormetalle, R_2Cl_2.			
Chlornatrium	0,21401	733,5	156,97
Chlorkalium	0,17295	932,5	161,19
Quecksilberchlorür	0,05205	2974,2	154,80
Kupferchlorür	0,13827	1234,0	156,83
Chlorsilber	0,09109	1794,2	163,42
		Mittel	158,64
B. Chlormetalle, RCl_2.			
Chlorbarium	0,08957	1299,5	116,44
Chlorstrontium	0,11990	989,9	118,70
Chlorcalcium	0,16420	698,6	114,72
Chlormagnium	0,19460	601,0	118,54
Chlorblei	0,06641	1737,1	115,35
Quecksilberchlorid	0,06889	1708,4	117,68
Chlorzink	0,13618	845,8	115,21
Zinnchlorür	0,10161	1177,9	119,59
		Mittel	117,03
Manganchlorür	0,14255	788,5	112,51
C. Flüchtige Chlormetalle, RCl_4.			
Zinnchlorid	0,14759	1620,5	239,18
Titanchlorid	0,19145	1188,9	227,63
		Mittel	233,40
D. Flüchtige Chlormetalle, R_2Cl_6.			
Arsenchlorür	0,17604	2267,8	399,26
Phosphorchlorür	0,20922	1720,1	359,86
		Mittel	379,51
A'. Brommetalle, R_2Br_2.			
Bromkalium	0,11322	1468,2	166,21
Bromsilber	0,07391	2330,0	173,31
		Mittel	169,76
Bromnatrium	0,13842	1269,2	175,65

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme	Angenommene Atomgew.	Producte aus beiden
B'. Brommetalle, RBr_2.			
Bromblei	0,05326	2272,8	121,00
A''. Jodmetalle, R_2J_2.			
Jodkalium	0,08191	2068,2	169,38
Jodnatrium	0,08684	1869,2	162,30
Quecksilberjodür	0,03949	4109,3	162,34
Jodsilber	0,06159	2929,9	180,45
Kupferjodür	0,06869	2369,7	162,81
		Mittel	167,45
B''. Jodmetalle, RJ_2.			
Jodblei	0,04267	2872,8	122,54
Quecksilberjodid	0,04197	2844,1	119,36
		Mittel	120,95
B'''. Fluormetalle, RFl_2.			
Fluorcalcium	0,21492	489,8	105,31
Abschnitt V. — Salze.			
A. Salpetersaure, $N_2O_5+R_2O$.			
Salpetersaures Kali	0,23875	1266,9	302,49
dito Natron	0,27821	1067,9	297,13
dito Silberoxyd	0,14352	2128,6	305,55
		Mittel	301,72
Salpetersaure, N_2O_5+RO.			
Salpetersaurer Baryt	0,15228	1633,9	248,83
B. Chlorsaure, $Cl_2O_5+R_2O$.			
Chlorsaures Kali	0,20956	1532,4	321,04
C. Phosphorsaure, $P_2O_5+2R_2O$. (Pyrophosphorsaure).			
Phosphorsaures Kali	0,19102	2072,1	395,79
dito Natron	0,22833	1674,1	382,22
		Mittel	389,01

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme.	Angenommene Atomgew.	Product aus beiden.
Phosphorsaure, P_2O_5+2RO.			
Phosphorsaures Bleioxyd	0,08208	3681,3	302,14
Metaphosphorsaure, P_2O_5+RO.			
Metaphosphorsaurer Kalk	0,19923	1248,3	248,64
Phosphorsaure, P_2O_5+3RO.			
Phosphorsaures Bleioxyd	0,07982	4985,8	397,96
D. Arsensäure, $As_2O_5+R_2O$.			
Arsensaures Kali	0,15631		
Arsensaure, As_2O_5+3RO.			
Arsensaures Bleioxyd	0,07280	5623,5	409,37
E. Schwefelsaure, SO_3+R_2O.			
Schwefelsaures Kali	0,19010	1091,1	207,40
dito Natron	0,23115	892,1	206,21
		Mittel	206,80
Schwefelsaure, SO_3+RO.			
Schwefelsaurer Baryt	0,11285	1458,1	164,54
dito Strontian	0,14279	1148,5	164,01
dito Bleioxyd	0,08723	1895,7	165,39
dito Kalk	0,19656	857,2	168,49
dito Bittererde	0,22159	759,5	168,30
		Mittel	166,15
F. Chromsaure.			
Neutrales chromsaures Kali	0,18505	1241,7	229,83
Saures dito dito	0,18937	1893,5	358,67
G. Borsaure, $B_2O_6+R_2O$			
Borsaures Kali	0,21975	1461,9	321,27
dito Natron	0,23823	1262,9	300,88
		Mittel	311,07

Digitized by Google

	Mittlere specifische Wärme	Angenommene Atomgew.	Product aus beiden.
Borsaure, B_2O_6+RO.			
Borsaures Bleioxyd	0,11409	2266,5	258,60
Borsaure, $B_2O_6+2R_2O$.			
Borsaures Kali	0,20478	1025,9	219,52
dito Natron	0,25709	826,9	212,60
		Mittel	216,06
Borsaure, B_2O_6+2RO.			
Borsaures Bleioxyd	0,09046	1830,5	165,54
H. Wolframsaure.			
Wolfram	0,09780		
I. Kieselsaure.			
Zirkon	0,14558		
J. Kohlensaure, CO_2+R_2O.			
Kohlensaures Kali	0,21623	865,0	187,04
dito Natron	0,27275	666,0	181,65
		Mittel	184,35
Kohlensaure, CO_2+RO.			
Kalkspath	0,20858	631,0	131,61
Arragonit	0,20850	631,0	131,56
Marmor, körniger, weifser	0,21585	631,0	136,20
dito dito grauer	0,20989	631,0	132,45
Kreide	0,21485	631,0	135,57
Kohlensaurer Baryt	0,11038	1231,9	135,99
dito Strontian	0,14483	922,3	133,58
dito Eisenoxydul	0,19345	714,2	138,16
		Mittel	134,40
dito Bleioxyd	0,08596	1669,5	143,55
Dolomit [1])	0,21743	582,2	126,59

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) Kohlens. Bleioxyd und Dolomit waren unrein, Siehe S. 87.

Digitized by Google

VI. *Ueber die chemische Verwandtschaftskraft; von E. Mitscherlich.*

(Aus dem Monatsberichte der Academie, Febr. 1841.)

Hr. M. las zwei Abtheilungen von einer Abhandlung über die *chemische Verwandtschaftskraft;* in der ersten suchte er zu zeigen, dafs die Annahme von zusammengesetzten Atomen, die durch Ausscheidung von Wasser oder von Verbindungen des Wasserstoffs mit elektronegativen Substanzen gebildet werden, und deren Existenz er in einer früheren Abhandlung [1]) nachgewiesen habe, auch die Thatsachen, worauf die Substitutionstheorie und die der Typen gegründet ist, vollständig erkläre; in der zweiten suchte er zu beweisen, dafs bei vielen organischen Verbindungen, aufser der chemischen Verwandtschaftskraft, noch eine andere, die Zersetzung derselben hindernde Ursache vorhanden sey.

Bei den organischen Verbindungen hat man keine beobachtet, welche nicht nach dem Gesetz der bestimmten Proportionen zusammengesetzt ist, und deren Zusammensetzung sich nicht nach der atomistischen Theorie erklären läfst; auch hat man bei diesen keine Thatsache mit Bestimmtheit ermittelt, welche auf eine Ausnahme von den Regeln führt, welche, was die chemische Verwandtschaft anbetrifft, für die unorganischen Verbindungen insbesondere von Berzelius aufgestellt worden sind, so dafs also auch bei diesen die Verbindungen aus elektronegativen und elektro-positiven Substanzen bestehen, und dafs, wenn eine Substanz in den unorganischen elektronegativ oder elektro-positiv ist, sie es auch in den or-

1) Gelesen im Febr. 1834, und gedruckt in den Schriften der K. Academie f. d. J. 1833, S. 497. — Annal. Bd. XXXI S. 631.

Digitized by Google

ganischen ist. Da aber die organischen Verbindungen viel zusammengesetzter sind als die unorganischen, und die Elemente, woraus sie bestehen, unter einander andere und sehr verschiedenartige Verbindungen eingehen können, so ist es natürlich, dafs man dabei sowohl Verbindungen anderer Art wie die unorganischen, als Verbindungen gewisser Art vorherrschend findet, die bei den unorganischen selten beobachtet werden, und unberücksichtigt geblieben sind, und manchmal auch unrichtig erklärt werden. Die meisten organischen Verbindungen enthalten Wasserstoff; es ist vorauszusehen, dafs, wenn Sauerstoffverbindungen sich mit diesen vereinigen, bei der grofsen Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, sehr häufig besondere Erscheinungen eintreten müssen; verbindet sich nämlich Chlorwasserstoffsäure oder eine andere Wasserstoffsäure mit einem Metalloxyd, so findet sogleich eine Ausscheidung von Wasser statt, und ein Chlormetall bildet sich, welches man mit denselben Eigenschaften und derselben Zusammensetzung durch die directe Verbindung von Chlor mit dem Metall erhalten kann; man kann sogar kaum mit Bestimmtheit irgend eine Verbindung einer Wasserstoffsäure, das Wasser natürlich ausgenommen, mit einem Metalloxyd nachweisen; dieses beweist, wie leicht die Ausscheidung von Wasser erfolgt, doch kann man daraus keine weitere Aufklärung über organische Verbindungen erhalten. Wichtiger sind jedoch schon in dieser Hinsicht die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Metalloxyde und Chlormetalle entstehen; die Stickstoffverbindungen, welche man dadurch erhält, bestehen aus 2 Atomen Stickstoff und 3 Atomen Metall, und unstreitig ist die Zusammensetzung des Ammoniaks, dessen Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Metalloxyds verbindet, die Ursache dieses complicirten Verhältnisses; ähnliche Fälle kommen häufig und auf sehr verschiedene Weise bei den organischen Verbindungen vor, und die Ge-

Digitized by Google

Gesetze dafür können deswegen bei diesen erst vollständig studirt werden. — Bei den unorganischen Verbindungen bildet die Phosphorsäure, je nachdem man ein Atom derselben mit einem, zwei oder drei Atomen Basis bei einer erhöhten Temperatur verbindet, drei verschiedene Säuren, welche gleich zusammengesetzt, aber in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden sind; die wenigen Elemente, woraus diese Säure besteht, können sich, obgleich ihre Verwandtschaft zu einander sehr grofs ist, auf drei verschiedene Weisen mit einander verbinden, und bei den Salzen, welche man mit diesen Säuren, indem man sie von einer Basis an die andere überträgt, darstellt, bleiben die Säuren unverändert; nur in wenig Fällen findet bei der gewöhnlichen Temperatur eine Umänderung der einen Säure in die andere statt: die Metaphosphorsäure ändert sich, in Wasser aufgelöst, nur sehr langsam in Paraphosphorsäure und Phosphorsäure um; eben so mufs man eine Auflösung von metaphosphorsaurem Natron sehr lange stehen lassen, bis es sich in das saure phosphorsaure Natron umgeändert hat; zerlegt man paraphosphorsaures Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff und sättigt die Säure mit kohlensaurem Natron, so erhält man phosphorsaures Natron. Erhitzt man die violette Auflösung der Doppelsalze des schwefelsauren Chromoxyds bis über 80°, so wird sie schön und intensiv grün; beim Erkalten bleibt diese grüne Farbe und aus der Auflösung kann man das Doppelsalz nicht mehr krystallisirt erhalten, es sondert sich nur schwefelsaures Kali daraus aus, das Chromoxyd ist in eine andere Modification übergegangen, in welcher es keine Doppelsalze bildet, eine Entdeckung, die man Fischer verdankt. Das Chromoxyd der oxalsauren Doppelsalze geht, wenn man die Auflösung derselben bis zum Kochen erhitzt, gleichfalls in die grüne Modification über, beim Erkalten der Flüssigkeit jedoch wieder in die violette, so dafs man aus der Auflösung das Doppelsalz un-

Digitized by Google

verändert wieder krystallisirt erhalten kann. Bei den organischen Verbindungen mufs eine solche Umsetzung durch Basen und durch eine erhöhte Temperatur bei ihren complicirten Zusammensetzungen und der Verwandtschaft der Elemente, woraus sie bestehen, zu einander, und die sich mannigfaltig vereinigen können, sehr häufig vorkommen, theils werden die neuen Verbindungen, wenn die Basen und die Temperatur nicht mehr einwirken, sich erhalten, theils werden die Elemente wieder in ihren vorigen Zustand zurückkehren.

So wie ein Atom Schwefelsäure sich mit einem Atom einer Basis zu einem Salz verbindet, und beide Atome sich an einander legen, so verbindet sich ein Atom Schwefelsäure, SO_3, mit einem Atom Benzin, $C_{12}H_{12}$; untersucht man aber die erhaltene Verbindung, so besteht sie aus $SO_2H_{10}C_{12}$; eben so verbindet sich ein Atom Salpetersäure, N_2O_5, mit einem Atom Benzin, $C_{12}H_{12}$ zu $N_2O_4H_{10}C_{12}$. Diese Zusammensetzung läfst nur eine Erklärung zu, welche auch zugleich der Ausdruck des Vorgangs selbst ist, nämlich dafs ein Atom Schwefelsäure oder ein Atom Salpetersäure sich an ein Atom Benzin legen, und dafs da, wo ein Atom Sauerstoff der Säure und zwei Atome Wasserstoff des Benzins sich berühren, sie sich mit einander verbinden und als Wasser ausscheiden, indem die übrigen Atome ihre frühere Lage gegen einander behalten, wodurch die anderen Atome Sauerstoff der Schwefelsäure oder die der Salpetersäure verhindert werden, sich gleichfalls mit dem Wasserstoff des Benzins zu verbinden. Die Salpetersäure verbindet sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Naphthalin; die erste Verbindung, $N_2O_4H_{14}C_{20}$, entsteht, wenn ein Atom Salpetersäure, N_2O_5, sich neben ein Atom Naphthalin, $C_{20}H_{16}$, legt, und ein Atom Wasser sich ausscheidet; sie bildet sich also auf dieselbe Weise wie das Nitrobenzid, $N_2O_4H_{10}C_{12}$. Die zweite

$N_4O_8H_{12}C_{20}$,

Digitized by Google

entsteht durch die Verbindung von zwei Atomen Salpetersäure mit einem Atom Naphthalin, indem zwei Atome Wasser sich ausscheiden, das zweite Atom Salpetersäure sich also an eine andere Seite des Naphthalinatoms anlegt. Das Nitrobenzid kann man nicht als eine Verbindung von einem Kohlenwasserstoff, $H_{10}C_{12}$, und einer Säure, die aus N_2O_4 besteht, ansehen; denn weder ein solcher Kohlenwasserstoff noch eine solche Säure existirt für sich, und eine solche Gruppe nur in diesen und diesen ähnlichen Verbindungen; auch kann man darin eine Basis, welche aus $H_{10}C_{12}O$ besteht, nicht annehmen; denn diese mufs man alsdann auch im Sulfobenzid annehmen, worin dann eine Säure enthalten ist, welche aus einem Atom Schwefel und einem Atom Sauerstoff besteht, und deren Sauerstoff sich zu dem der Basis wie 1 : 1 verhält; eine solche Säure existirt nicht.

Bei der Bildung des Oxamids, $C_2O_2H_4O_2$, verbindet sich ein Atom Oxalsäure, C_2O_3, mit einem Atom Ammoniak, H_6N_2, ein Atom Wasser hat sich also ausgeschieden. Das Oxamid kann man aus Oxalsäure und Ammoniak darstellen, und durch Kali in Oxalsäure und Ammoniak zerlegen. Da der Harnstoff, COH_4N_2, durch Schwefelsäure und durch Kali in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird, so ist er sehr wahrscheinlich dem Oxamid analog zusammengesetzt, und besteht demnach aus einem Atom Kohlensäure und einem Atom Ammoniak weniger ein Atom Wasser. In dem Oxamid ist die Atomengruppe C_2O_2, im Harnstoff die Atomengruppe CO nicht als eine besondere Säure anzusehen; denn eine solche Säure kennt man weder isolirt noch mit Oxyden verbunden, noch weniger kann man darin ein Oxyd, wie man es bei den Amidverbindungen versucht hat, annehmen, welches aus N_2H_4O besteht; denn im Harnstoff wäre damit als elektro-negativer Körper ein Atom Kohlenstoff verbunden. Eben so wenig darf man annehmen, dafs die Amide aus einem elektro-negativen Kör-

Digitized by Google

per, H_4N_2, der sich wie Chlor verhält, und einem elektro-positiven, welcher sich wie ein Metall verhält, und der im Oxamid und Harnstoff Kohlenoxyd seyn würde, bestehen. Durch keinen Versuch läfst sich die Anwesenheit von Kohlenoxyd nachweisen, noch weniger ist N_2H_4 dem Chlor ähnlich; denn dann müfste das Ammoniak eine Wasserstoffsäure seyn. Beim Sulfamid, beim Succinamid und anderen Amiden läfst sich diese Ansicht noch weniger durchführen; für jedes Amid müfste man ein eigenes Radical annehmen, welches, obgleich es sich gegen H_4N_2 positiv verhält, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, zu den stärksten Säuren gehört.

Mit den Kohlenwasserstoffarten, die sich mit Säuren verbinden, also elektro-positiv sich verhalten, verbinden sich gleichfalls Chlor und Brom; seltener und weniger studirt sind die Verbindungen derselben mit Jod und Schwefel. Ein Atom Benzin, $C_{12}H_{12}$, verbindet sich mit 12 At. Chlor zu Chlorbenzin, durch Erhitzen oder durch Einwirkung von einer Basis tritt die Hälfte des Chlors und des Wasserstoffs mit einander verbunden aus, und das Chlorbenzid wird gebildet, welches statt 6 At. Wasserstoff, welche ausgeschieden sind, 6 At. Chlor enthält. Mit einem Atom Naphthalin verbinden sich vier Atome Chlor zu Naphthalinchlorür, und beim Ueberschufs von Chlor acht Atome Chlor zu Naphthalinchlorid; aus der ersten Verbindung scheiden sich, wenn sie mit Kali destillirt wird, zwei Atome Chlor und zwei Atome Wasserstoff, aus der zweiten vier Atome Chlor und vier Atome Wasserstoff als Chlorwasserstoff aus. Hier findet offenbar dasselbe statt, wie bei der Verbindung der Salpetersäure mit dem Naphthalin; bei der ersten Verbindung legen sich an eine Stelle eines Atoms Naphthalin zwei Doppelatome Chlor, und bei der Destillation mit Kali verbindet sich das Doppelatom Chlor, welches neben einem Doppelatom Wasserstoff liegt, mit diesem, scheidet sich als Chlorwasserstoff aus, und in die

Digitized by Google

Stelle des Wasserstoffs legt sich das andere Doppelatom Chlor; in der zweiten legen sich die beiden hinzukommenden Doppelatome Chlor an eine andere Stelle des Naphthalinatoms, und bei der Destillation mit Kali findet dasselbe statt, was bei der ersten Verbindung vorging.

Aus der Zusammensetzung der Essigsäure, Ameisensäure, Baldriansäure, der Aethalsäure, verschiedener fettigen Säuren und aus der des Alkohols, des Holzalkohols, des Fuselalkohols und des Aethals, durch deren Oxydation die vier ersten Säuren entstehen, ist es sehr wahrscheinlich, dafs sie durch die Verbindung von einem Atom eines Kohlenwasserstoffs mit vier Atomen Sauerstoff gebildet werden. Die Essigsäure würde sich also bilden, indem ein Atom Aetherin, C_4H_8, sich mit vier Atomen Sauerstoff verbindet. Werden die Säuren an Basen gebunden, so enthalten sie stets ein Atom Wasser weniger; das sich also, wie bei der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Benzin, zu Sulfobenzid ausgeschieden hat, welches in den Salzen um so eher stattfinden kann, da die Wirkung der Basis auf die Säure noch hinzukommt, welche, wie die phosphorsauren Salze es zeigen, sehr grofs seyn kann. Werden diese Säuren von der Basis getrennt, so nehmen sie ein Atom Wasser wieder auf; dieses Atom kann sich entweder in die Verbindung wieder einschieben, so dafs in der Säure wieder ein Atom des Kohlenwasserstoffs neben vier Atomen Sauerstoff liegt, oder sich auch als Basis verhalten, so dafs es sich an die Atomengruppe, welche durch das Austreten eines Atoms Wasser gebildet worden ist, wie die anderen Basen anlegen würde, auf dieselbe Weise, wie Chlorwasserstoffsäure mit einem Metalloxyd, Wasser und ein Chlormetall bildet, welches sich mit mehreren Atomen Wasser verbindet. Diese einfache Ansicht der Zusammensetzung läfst sich auf viele andere Säuren anwenden, die krystallisirte Margarinsäure z. B. hat sich sehr wahrscheinlich durch die Verbindung eines Atoms

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{64}$, mit vier Atomen Sauerstoff gebildet, ist der Essigsäure also ganz analog zusammengesetzt; und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs, je nachdem die vier Atome Sauerstoff sich an der einen oder anderen Stelle des Atoms Kohlenwasserstoff anlegen, verschiedene isomerische Säuren, wie die Aethalsäure, Margarinsäure und andere mehr, gebildet werden. Die Umänderung der Aepfelsäure in Fumar- und Equisetsäure, der Citronensäure in Aconitsäure, der Weinsäure, wenn ihre Verbindung mit Antimonoxyd und Kali, bis kein Wasser mehr entweicht, erhitzt wird, in eine andere Säure, zeigt, dafs durch erhöhte Temperatur und durch Einwirkung von Basen noch mehrere Atome Wasser ausgeschieden werden können.

Verbindet sich eine wasserstoffhaltige Säure mit einer unorganischen, so scheidet sich gleichfalls ein Atom Wasser aus; ein Atom Zimmtsäure oder ein Atom Benzoësäure verbindet sich mit einem Atom Salpetersäure, und an dem Berührungspunkt verbindet sich ein Doppelatom Wasserstoff der organischen Säure mit einem Atom Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser.

Da die Salpetersäure und das Chlor mit dem Benzin und Naphthalin sich auf ähnliche Weise zersetzen, so läfst es sich voraussetzen, dafs Chlor gegen organische Säure sich ähnlich wie die Salpetersäure zur Benzoësäure verhalte; das klarste Beispiel ist die Chloressigsäure, welche gebildet wird, indem ein Atom Essigsäure sich mit zwölf Atomen Chlor verbindet, und aus der Verbindung sechs Atome Wasserstoff und sechs Atome Chlor als Chlorwasserstoffsäure austreten. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Lage der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in der Chloressigsäure dieselbe ist, wie in der Essigsäure; auf dieselbe Weise wie in der Benzoësalpetersäure die nach dem Austreten der beiden Atome Wasserstoff in der Benzoësäure übrig bleibenden Atome dieselbe Lage wie in der Benzoësäure haben. Es ist nicht

Digitized by Google

unwahrscheinlich, dafs die vier Atome Sauerstoff sich an die eine Seite des Kohlenwasserstoffatoms der Essigsäure legen, und die zwölf Chloratome an die andere.

Bei vielen zusammengesetzten Aetherarten verbindet sich nur der darin enthaltene elektro-positive Körper mit dem Chlor, und zwar ein Atom desselben mit acht Atomen Chlor, und aus der Verbindung scheiden sich vier Atome Wasserstoff als Chlorwasserstoff aus, so dafs der mit der Säure verbundene Körper aus $C_4 \overset{H_8}{Cl_4} O$ besteht; dieser verhält sich, was die Lage seiner Bestandtheile betrifft, zur Säure auf ähnliche Weise, wie die Benzoësalpetersäure oder Chloressigsäure in ihren Salzen zur Basis. Die zahlreichsten Verbindungen bildet der Chlorwasserstoffäther, der Chlorwasserstoffholzäther und der Aether, indem Chlor darauf einwirkt; ohne Zersetzung hat man diese Substanzen mit Chlor noch nicht verbinden können, wie das Benzin und Naphthalin, sondern stets wirken zwei Doppelatome Chlor ein, wovon ein Doppelatom sich, mit einem Doppelatom Wasserstoff verbunden, ausscheidet, in dessen Stelle das andere Doppelatom tritt. In diesen Substanzen ist der Wasserstoff theils loser gebunden als im Benzin, theils findet bei der Einwirkung des Chlors eine starke Wärmeentwicklung statt, theils findet die Einwirkung nur bei einer erhöhten Temperatur und unter Umständen statt, wodurch die Ausscheidung von Chlorwasserstoff bewirkt wird. Alle diese Verbindungen bilden sich jedoch durch die Verwandtschaft des Chlors zu der Substanz, womit es sich verbindet, und gegen welche es sich elektro-negativ verhält; dafs aber für jedes ausgeschiedene Atom Wasserstoff ein Atom Chlor in die Verbindung eintritt, rührt unstreitig von der Gruppirung der Atome her. Nimmt das Chlor denselben Raum ein wie der Wasserstoff, so müssen die Verbindungen, sie mögen Wasserstoff oder Chlor enthalten, gleiche Krystallform haben; sehr wenige derselben kann man krystallisirt erhalten, und nur von

Digitized by Google

zweien, vom Aetheroxamid und Chloräetheroxamid, ist die Form bis jetzt bestimmt. Die Winkel der Endflächen stimmen bei diesen beiden Verbindungen überein, die der Seitenflächen jedoch nicht, lassen sich aber auf einander zurückführen. Da bei isomorphen Körpern eine vollständige Uebereinstimmung stattfinden mufs, so ist es noch nicht ausgemacht, ob sie wirklich isomorph sind; sollte die Form verschieden seyn, so führt die Uebereinstimmung der Winkel der Endflächen darauf, an welcher Stelle des Krystalls das Chlor liegt, so dafs die Untersuchung der Krystallform von Verbindungen dieser Klasse für solche Bestimmungen von grofser Wichtigkeit werden kann.

Dumas hat durch die Annahme von chemischen Typen und die Aufstellung der Substitutionstheorie das Interesse der Chemiker besonders auf das Verhalten des Chlors zu den wasserstoffhaltigen Verbindungen geleitet, und dadurch die Entdeckung einer grofsen Anzahl neuer Verbindungen veranlafst, die durch ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie sich bilden, zu allgemeinen und wichtigen Resultaten geführt haben, wie die Untersuchungen von Dumas selbst, von Regnault, Laurent, Malaguti, Persoz und Anderen dieses hinreichend gezeigt haben. Unter einer chemischen Type versteht Dumas eine Anzahl mit einander verbundener Elemente, wovon jedes einzelne Element durch ein anderes Element, von welcher Natur es seyn mag, ersetzt werden kann, und zwar nach einander das eine nach dem anderen, bis von den ursprünglichen keins mehr vorhanden ist. Die relative Stellung der Elemente gegen einander bleibt jedoch dieselbe, und diese ist das Wesen der Type; so wird im Aether, im Chlorwasserstoffäther und im Chlorwasserstoffholzäther ein Doppelatom Wasserstoff nach dem andern durch ein Doppelatom Chlor bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors ersetzt. Wird, nach Dumas, ein Atom aus einer Verbindung weggenommen, ohne

Digitized by Google

ersetzt zu werden, so werden die übrigbleibenden Atome in ihrer früheren Lage nicht bleiben können, und es wird eine neue Type entstehen; eine Type bestehe z. B. aus vier Atomen, , wovon das eine, ⊙, Kohlenstoff, die anderen drei Wasserstoff sind, der Wasserstoff kann durch ein Atom Chlor, Brom, Jod u. s. w. ersetzt werden, die relative Lage der Theile wird dieselbe bleiben. Wird ein Atom Wasserstoff, ohne zersetzt zu werden, weggenommen, so entsteht eine Lücke, die die Atome, vermöge ihrer Anziehungskraft zu einander, ausfüllen werden, eine neue Type, , wird sich bilden, und in dieser werden auf dieselbe Weise, wie bei der ersten, die Wasserstoffatome durch Atome von Chlor, Brom u. s. w. ersetzt werden. Dafs Chlor und Wasserstoff sich Atom für Atom ersetzen, ist eine Thatsache, und dafs die relative Lage der Atome einer Verbindung auf die Zersetzungen, welche sie erleidet, und auf die Art der Verbindungen, welche dadurch gebildet werden, einen wesentlichen Einfluſs habe, ist sehr wahrscheinlich, und bei den organischen Verbindungen, die wir nicht durch directe Vereinigung der Elemente erhalten, sondern durch Umsetzungen und Zersetzungen, und Verbindungen schon mit einander vereinigter Elemente, muſs dieser Einfluſs weit bemerkbarer werden, als bei den organischen, obgleich auch bei diesen die Phosphorsäure in ihren drei Modificationen einen klaren Beweis davon giebt. Würden alle Atome einer Verbindung durch andere, von welcher chemischen Natur sie seyn mögen, ersetzt werden, so würde dieses ganz dem, was bei den unorganischen Verbindungen für die chemische Verwandtschaft als erstes Grundgesetz angesehen wird, widersprechen; doch ist dieses auch noch durch keine einzige Thatsache bewiesen, die Kohle hat man noch nicht durch Chlor und Körper ähnlicher Art ersetzen können; auch würde man dann am Ende für jede Type eine Verbindung erhalten

Digitized by Google

können, die nur aus gleichartigen Atomen bestände: Typen z. B. aus Chloratomen, die durch ihre Stellung zusammengehalten würden. In die Stelle von Chlor tritt bei den organischen, wie bei den unorganischen, Brom, Jod, Cyan u. s. w. Auch ist ein Salz oder Doppelsalz gewisser Massen als eine Type zu betrachten; das Kupfer im schwefelsauren Kupferoxyd kann man durch Zink, Eisen u. s. w. ersetzen, den Schwefel durch Selen, Chrom und Mangan, im arseniksauren Natron, $\dot{N}a^3\ddot{A}s$, kann man vermittelst Schwefelwasserstoff die Sauerstoffatome durch eben so viel Schwefelatome ersetzen, wodurch man das bekannte Schwefelsalz, $Na_3S_3 + AsS_5$, erhält. Auf welche Weise aber Chlor den Wasserstoff ersetzt, geht aus den vorher zusammengestellten Reihen von Verbindungen hervor. Benzin ist ein elektro positiver Körper, und verbindet sich mit Säuren und mit Chlor und Brom; eben so verhält sich das Naphthalin. Treten bei der Veränderung des Naphthalinchlorür in Naphthalidchlorür ein Doppelatom Wasserstoff und ein Doppelatom Chlor aus, und in die Stelle des ersteren ein Doppelatom Chlor, so kann, wenn Chlor- und Wasserstoffatome gleich grofs sind, das Naphthalidchlorür dieselbe Form wie Naphthalin haben; aber dessen ungeachtet ist darin Chlor elektro-negativ, und mit den übrigen Atomen, die eine elektro-positive Gruppe bilden, verbunden. Bei Nitronaphthalid liegen an der Stelle des ausgetretenen Doppelatoms Wasserstoff, N_2O_4, die unstreitig einen gröfseren Raum einnehmen als jenes, aber doch durch ihre Lage die anderen Atome, in ihrer früheren Stellung gegen einander, erhalten können.

Schwefelsäure und Salpetersäure können zu anderen Säuren, wie zur Benzoësäure und zur Zimmtsäure, nur sehr geringe Verwandtschaft haben, wie dieses im Allgemeinen zwischen elektro-negativen Körpern der Fall seyn mufs. Ferner kann man die Wärme, welche bei einer chemischen Verbindung, in sofern sie durch diese

Digitized by Google

blofs hervorgebracht ist, als das Maafs der chemischen Verwandtschaft annehmen; Salpetersäure verbindet sich mit Zimmtsäure unter einer geringen Wärmeentwicklung, so dafs, wenn man auf ein Theil Zimmtsäure acht Theile Salpetersäure nimmt, die Temperatur der Masse, obgleich die Zimmtsalpetersäure sich als fester Körper ausscheidet, wodurch viel Wärme frei wird, nur um 40° steigt; und wenn wasserfreie Schwefelsäure mit Benzoësäure sich verbindet, so ist die Wärme, welche frei wird, viel geringer, als wenn dieselbe Menge Schwefelsäure sich mit Wasser zum ersten Hydrat vereinigt. Obgleich also in der Benzoëschwefelsäure die beiden Säuren sehr schwache Verwandtschaft zu einander haben, kann man sie doch mit einer Kaliauflösung oder jeder anderen starken Basis im Ueberschufs kochen, ohne dafs eine Zersetzung stattfindet; eben so verhält sich die Zimmt- und Benzoësalpetersäure. Auch wenn man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, ist die Wärmeentwicklung, welche bei der Verbindung desselben zu Benzinschwefelsäure stattfindet, bei weitem nicht so hoch, als wenn sich das erste Hydrat der Schwefelsäure gebildet hätte. Aber auch die Benzinschwefelsäure, in welcher nur die eine Hälfte der Schwefelsäure so frei ist, dafs sie eine Basis sättigt, die andere aber mit dem Benzin zu einem indifferenten Körper verbunden ist, wird nicht durch die stärksten Basen, wenn man die Auflösung ihrer Salze damit kocht, zerlegt. Da diese Säuren oder ihre Salze im aufgelösten Zustand mit starken Basen in Berührung kommen, so sind alle Bedingungen erfüllt, unter welchen bei unorganischen Verbindungen, bei den Salzen z. B., sogleich eine Zersetzung, wenn zu einer Verbindung eine Substanz hinzugesetzt wird, welche eine gröfsere Verwandtschaft zu einem der Bestandtheile derselben hat, erfolgen müfste. Der Grund, warum sie nicht stattfindet, ist höchst wahrscheinlich das Austreten des einen Atoms Wasser an der Berührungsstelle, wodurch

Digitized by Google

die beiden Atomengruppen sich näher an einander haben legen können; dieses Atom müfste wieder zwischen die beiden Gruppen treten. Das Hineintreten des Atoms kann aber durch das Zusammenliegen der übrigen Atome der beiden Verbindungen verhindert werden; erhitzt man daher die Benzoëschwefelsäure mit Kali so stark, bis sie sich zersetzt, so wird man kein benzoësaures und schwefelsaures Kali erhalten, sondern Zersetzungsproducte, unter anderen schweflichtsaures Kali. Auch bei den unorganischen Erscheinungen kann man ähnliche Verhältnisse nachweisen: das chlorsaure Kali kann man schmelzen, ohne dafs es sich zersetzt; mengt man es aber mit Kupferoxyd oder einem anderen Körper dieser Art (Doebereiner beobachtete diese Erscheinung zuerst bei einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd) und erhitzt es bis zu einem bestimmten Punkt, so beginnt eine heftige Zersetzung, wobei das Gemenge in's Glühen geräth, obgleich Sauerstoff gasförmig entweicht, wodurch also viel Wärme gebunden wird und auch das Kupferoxyd noch so viel Wärme erhält, dafs es bis zum Glühen erhitzt wird. Das Rothglühen dauert fort, bis das chlorsaure Kali sich vollständig in Sauerstoff und Chlorkalium zerlegt hat; das Kupferoxyd erleidet dabei keine Veränderung und überchlorsaures Kali bildet sich nicht dabei. Im chlorsauren Kali sind die Elementaratome, da sie das zusammengesetzte Atom selbst bilden, in noch innigerer Berührung, als die eines benzoëschwefelsauren Salzes und die des Kali, wenn beide Substanzen in Wasser aufgelöst sind, und es ist hier noch auffallender, dafs die überwiegende Verwandtschaft des Chlors zum Kalium nur unter gewissen Umständen wirksam werden kann; dafs sie aber gröfser als die Summe der anderen Verwandtschaften, des Sauerstoffs nämlich zum Chlor, des Sauerstoffs zum Kalium und der Chlorsäure zum Kali ist, ist nothwendig, weil die Verbindung des Chlors mit Kalium, wenn sie einmal begonnen hat,

Digitized by Google

ohne weitere Unterstützung von äufserer Wärme vor sich geht, so dafs der chemische Procefs nicht durch die hinzu geführte Wärme bewirkt wird, welche die Kraft, womit Sauerstoff luftförmigen Zustand annimmt, so vermehrt, dafs die chemische Verwandtschaftskraft, wodurch er gebunden ist, dadurch aufgehoben wird. Dafs die Zerlegung des chlorsauren Kalis nur unter gewissen Umständen erfolgt, scheint von der Anordnung der Atome herzurühren. Die Atome Sauerstoff können das Chlor und das Kalium so von einander trennen, dafs die Verbindung desselben erst stattfinden kann, wenn durch eine Contactsubstanz die Lage derselben verändert wird; die verglimmenden, die abbrennenden und detonirenden Verbindungen, z. B. der Gadolinit, die knallsauren, pikrinsalpetersauren Salze verhalten sich den zimmt- und benzoësalpetersauren Salzen ähnlich. Obgleich in diesen Verbindungen die Elemente in einem und demselben Atom enthalten sind, und daher einander sehr nahe liegen müssen, so vereinigen sie sich bei der gewöhnlichen Temperatur dennoch nicht zu denjenigen Verbindungen, welche sie bilden müfsten, wenn blofs die chemische Verwandtschaft wirksam wäre; das Hindernifs, warum es nicht geschieht, und bei einer erhöhten Temperatur mit solcher Heftigkeit, liegt am wahrscheinlichsten in der Stellung der Atome gegen einander.

Die sauren und neutralen Aetherarten bieten dieselben Erscheinungen dar, wie die Benzoëschwefelsäure, Zimmtsalpetersäure und die Verbindungen dieser Klasse. Bei der Bildung der Aetherschwefelsäure findet nur eine sehr geringe Wärmeentwicklung statt. Setzt man zu zwei Theilen Alkohol ein Theil Schwefelsäure und ein Theil Wasser, so beträgt die Temperatur der Mischung 70°; setzt man zu einem Theil Schwefelsäure ein Theil Wasser und dann zwei Theile Alkohol, so beträgt die Temperatur der Mischung 68°. Bei dem ersten Versuch hat sich ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure mit dem Al-

Digitized by Google

kohol zu Aetherschwefelsäure verbunden, in dem zweiten ist keine gebildet worden. Bei der Bildung der Aetherschwefelsäure ist also nur unbedeutend mehr Wärme frei geworden, als bei der Verbindung des Hydrats der Schwefelsäure, $\dot{H}\ddot{S}$, mit dem Wasser. Die Wärme also, welche frei wird, wenn das erste Hydrat der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure sich umändert, und diese mit Wasser sich verbindet, beträgt nur unbedeutend mehr, als wenn die Schwefelsäure mit einer so schwachen Basis, als Wasser ist, eine zweite Verbindung eingeht. Die Aetherschwefelsäure, mit vielem Wasser verdünnt, zerlegt sich allmälig in Schwefelsäure und Alkohol, und sehr rasch, wenn man die Flüssigkeit kocht. Mehrere ätherschwefelsaure Salze, z. B. ätherschwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk zerlegen sich, wenn sie blofs bis zur Trockne abgedampft werden, so dafs freie Schwefelsäure und ein schwefelsaures Salz zurückbleiben. Mehrere Aetherarten, z. B. Oxaläther, zerlegen sich allmälig mit Wasser. Aus diesem Verhalten mufs man schliefsen, dafs in den Aetherarten die Säure nur durch sehr schwache Verwandtschaft gebunden ist. Das ätherschwefelsaure Kali, die Verbindung also von Schwefeläther mit schwefelsaurem Kali, kann man jedoch mit einem Ueberschufs von Kali, also mit der stärksten Basis versetzen, ja damit kochen, ohne dafs der Aether im Mindesten zersetzt wird. Die meisten Aetherarten kann man in einer alkoholischen Ammoniakflüssigkeit auflösen und damit kochen, ohne dafs sie zersetzt werden; durch Wasser werden sie wieder unverändert daraus abgeschieden, wie der Benzoëäther, der Benzoësalpeteräther u. s. w. Bei diesen Versuchen sind, da die Substanzen in flüssigem Zustande auf einander einwirken, die Bedingungen erfüllt, unter denen bei gewöhnlichen Salzen sogleich eine Zersetzung erfolgen würde. Hier mufs, wie bei der Benzoëschwefelsäure, ein Hindernifs in der Lage der Theile stattfinden, weswegen die Zerlegung nicht stattfindet, und um sich ir-

Digitized by Google

gend eine Vorstellung davon zu machen, kann man z. B. annehmen, dafs in der Alkoholgruppe in die Stelle, da wo vorher ein Atom Wasser oder zwei Atome Wasser- und ein Atom Sauerstoff lagen, die Säuren hineingetreten und zum Theil von den anderen Atomen des Alkohols umgeben sind; bei den einfachen Zusammensetzungen der gewöhnlichen Salze liegen hingegen Säure und Basis neben einander.

So wie die Aetherarten unter gewissen Bedingungen sich nur zersetzen, so bilden sie sich auch nur unter gewissen Bedingungen. Bringt man eine Basis im aufgelösten Zustand mit einer Säure zusammen, so findet die Verbindung sogleich statt, und wenn von der einen oder der andern hinreichend vorhanden ist, so verbinden sie sich vollständig mit einander. Bei der Bildung der Aetherarten bleibt bei einem Ueberschufs von Alkohol entweder ein Theil der Säure des Aethers oder eine andere frei in der Flüssigkeit zurück, wie viel Alkohol man auch zur Schwefelsäure hinzusetze, nie wird sie vollständig in Aetherschwefelsäure umgeändert; selten bilden sich die Aetherarten bei der gewöhnlichen Temperatur, wie die Aetherschwefelsäure, gewöhnlich ist eine höhere Temperatur und eine längere Einwirkung der Säure auf den Alkohol erforderlich wie beim Oxaläther. Andere, wie der Essigäther, bilden sich nur langsam und in geringer Menge, in welchem Verhältnifs und unter welchen Umständen man auch den Alkohol auf die Säure einwirken lassen mag; dagegen rasch und in grofser Menge, wenn eine andere Säure gegenwärtig ist. Andere bilden sich, wie lange und unter welchen Umständen man auch die Säure auf den Alkohol wirken lassen mag, gar nicht, wie Benzoëäther, Benzoësalpeteräther, die Aetherarten der fettigen Säuren; dagegen rasch, wenn eine andere Säure gegenwärtig ist. Zu 100 Theilen einer solchen Säure braucht man nur 10 Theile Schwefelsäure zuzusetzen; nimmt man weniger, so geht die Aetherbildung

Digitized by Google

um so langsamer von Statten. Destillirt man Essigsäure und Aetherschwefelsäure, so geht Essigäther ungefähr beim Kochpunkt desselben über, und Schwefelsäure bleibt zurück. Es kann bei der Essigätherbildung aus Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure, die Schwefelsäure zuerst mit dem Alkohol Aetherschwefelsäure bilden, und diese kann, indem sie das Aethyloxyd an die Essigsäure abgiebt, sich wiederum in Schwefelsäure umwandeln und auf eine neue Menge Alkohol einwirken, und so das Aethyloxyd an die Essigsäure übertragen; doch scheint die Aetherschwefelsäurebildung nicht nothwendig bei diesem Procefs vorhergehen zu müssen. Mengt man nämlich 1 Theil Schwefelsäure mit 10 Theilen Essigsäure und setzt dann 10 Theile Alkohol hinzu, so ist in der Flüssigkeit keine Aetherschwefelsäure enthalten, ja selbst wenn man einen Theil Essigäther überdestillirt hat, kann man in der zurückgebliebenen Flüssigkeit noch keine Aetherschwefelsäure entdecken.

In diesem Falle könnte man allerdings noch annehmen, dafs in dem Augenblick, wenn sich Aetherschwefelsäure bilde, sie auch schon wieder zersetzt werde. Bei der Anwendung von anderer Säure kann man solchen Einwurf jedoch nicht machen: durch Salzsäure, und leichter als die Salzätherbildung erfolgt, wird Essigäther gebildet; aufserdem wird der Salzäther, wenn man ihn mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, destillirt, nicht zerlegt, ja im Gegentheil bildet sich, nach Duflos, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Essigäther Salzäther, wenn auch nur in geringer Menge. Eine Chlorzinkauflösung, welche bei 140° kocht, und die, mit Alkohol versetzt, damit gar keinen oder nur sehr wenig Aether giebt, bewirkt, wie die Schwefelsäure, die Essigätherbildung. Oxalsäure, Alkohol und Essigsäure geben Essigäther; Oxaläther mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, zu wiederholten Malen destillirt, giebt dagegen keinen Essigäther. Ganz ähnliche Resultate erhält man mit

Digitized by Google

mit mehreren anderen Säuren. Destillirt man zu wiederholten Malen Salzäther über Benzoësäure, so bildet sich keine Spur von Benzoëäther. Es ist demnach blofs die Gegenwart einer dieser Säuren zur Bildung der zusammengesetzten Aetherarten nothwendig, wodurch der Alkohol, welcher mit ihnen in Berührung kommt, in einen solchen Zustand versetzt wird, dafs er mit der Essigsäure, Benzoësäure u. s. w. die Aetherarten bilden kann.

Läfst man eine wasserhaltige Basis, z. B. Kali, auf eine Aetherart einwirken, so verbindet sich die Säure mit der Basis, und indem ein Atom Wasser aufgenommen wird, bildet sich Alkohol; erhitzt man eine wasserfreie Basis, z. B. Kalkerde, mit ätherschwefelsaurem Kali (Schriften der K. Acad. f. d. J. 1833, S. 522), so erhält man Alkohol und schweres Weinöl, aber keinen Aether. Man kann Kalkerde, wasserfreies Kali, geschmolzenes Chlorcalcium auf Alkohol einwirken lassen, der Alkohol zerlegt sich, obgleich die Verwandtschaft dieser Substanz zum Wasser sehr grofs ist, nicht in Aether und Wasser. Aus diesen Gründen, und besonders aus dem ersteren, kann man nicht annehmen, dafs die Aetherarten Salze sind, in denen der Aether die Basis ist und sich nach Art der gewöhnlichen Basen verhalten. Wäre der Aether die Basis, so müfsten sich vorzugsweise bei der Auflösung der Säuren in Aether die Aetherarten bilden, welches nicht der Fall ist. Mit den meisten Säuren erhält man gar keine Verbindungen, und selbst wenn man Aether von Schwefelsäure absorbiren und nachher die Flüssigkeit langsam Wasser einziehen läfst, so dafs jede Temperaturerhöhung vermieden wird, erhält man keine Aetherschwefelsäure; nur wenn man das Gemenge erhitzt, etwa bis 140°, und es bei dieser Temperatur längere Zeit erhält, bildet sich Aetherschwefelsäure. Hieraus ist es sehr wahrscheinlich, dafs der Aether von der Substanz, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten verbunden enthalten ist, durch die Art

Digitized by Google

der Verbindung der Bestandtheile verschieden ist, dafs also die Atomengruppe des Aethyloxyds, $C_4H_{10}O$, welche mit den Säuren in den zusammengesetzten Aetherarten oder mit dem Wasser in Alkohol verbunden ist, indem die Säure oder das Wasser ausgeschieden wird, durch eine Umsetzung der Elemente oder durch eine innigere Verbindung derselben sich in Aether umändert. Für eine Umsetzung dieser Art bei chemischen Verbindungen sprechen so viele Thatsachen, dafs Dumas sie, wenn ein Bestandtheil aus einer Type herausgenommen wird, ohne durch einen anderen ersetzt zu werden, als ein Gesetz in seiner Lehre von den Typen aufstellt. Hieraus erklärt sich auch, weswegen der Aether, in Wasser gelöst, nicht wieder Wasser erfordert und sich in Alkohol umändert. Für den Körper, der in den Aetherarten enthalten ist, ist der Name Aethyloxyd sehr passend, für den Aether kann man den Namen Aether beibehalten.

Die Bildung des Aethers würde demnach darauf beruhen, dafs die Säure aus einer zusammengesetzten Aetherart oder das Wasser aus dem Alkohol ausgeschieden wird, ohne dafs in ihre Stelle ein anderer Körper tritt; den Alkohol kann man als eine zusammengesetzte Aetherart ansehen, welche statt der Säure Wasser enthält, und in welcher also das Wasser nur durch sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, aber bei dem, wie bei den Aetherarten, durch eine mechanische Ursache die Ausscheidung nur unter einer gewissen Bedingung erfolgt. Diese Bedingung wird bei den Aetherarten und beim Alkohol durch verschiedene Contactsubstanzen erfüllt, welche elektro-negativer Natur sind. Diese Ausscheidung kann durch Fluorbor, durch verschiedene Chlormetalle, besonders Chlorzink, und verschiedene Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. a. m. erfolgen.

Wenn Fluorborgas in Alkohol geleitet wird, so bildet sich Aether, indem dem Alkohol ein Atom Wasser entzogen wird, und durch die Säuren, die vorher keine

Digitized by Google

weiteren Verbindungen eingehen, die Umsetzung des Aethyloxyds in Aether erfolgt. Löst man geschmolzenes Chlorzink in Alkohol auf und unterwirft die Auflösung der Destillation, so geht zuerst Alkohol über, bei einer Temperatur von 200° fängt erst die Aetherbildung an, zwischen 210° bis 220° ist sie am reichlichsten; jenseits dieser Temperatur geht wasserhaltiger Aether und dann Wasser, mit den beiden von Masson, dem man diese Methode der Aetherdarstellung verdankt, untersuchten Kohlenwasserstoffarten, über. Es hat sich also offenbar hier eine Verbindung von Chlorzink und Alkohol gebildet, wie man sie von anderen Chlormetallen kennt, und diese Verbindung zerlegt sich bei 210° bis 220° in Wasser, welches beim Chlorzink bleibt, indem das Chlorzink das Umsetzen des Aethyloxyds in Aether bewirkt.

Die Annahme, dafs durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol, bei einer Temperatur, wo die Aetherbildung noch nicht beginnt, Aetherschwefelsäure, und diese bei einer erhöhten Temperatur in Schwefelsäure, die sich mit Wasser verbindet und in Aether zerlegt werde, kann man dadurch widerlegen, dafs man Alkoholdämpfe von 100° in Schwefelsäure, welche mit so viel Wasser versetzt ist, dafs sie bei 145° kocht, einströmen läfst (siehe Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. Art. Darstellung des Aethers); wenn die Operation eine Zeit lang gedauert hat, so destillirt fortdauernd Wasser, Alkohol und Aether über, ungefähr ein Fünftel des Alkohols geht unzersetzt über, welches, da die Dämpfe rasch in die Flüssigkeit einströmen, nicht damit in Berührung gekommen ist; die übrigen vier Fünftel zerlegen sich in Aether und Wasser, die Flüssigkeit bleibt dabei ungefärbt. Da der Alkohol dampfförmig in die Flüssigkeit geleitet wird, so nehmen, wenn er davon absorbirt wird, die Theile derselben, welche damit in Berührung kommen, seine latente Wärme auf, so dafs

Digitized by Google

an dieser Stelle die Temperatur höher als 145° seyn mufs; überhaupt darf man während der Operation nur so stark heitzen als nöthig ist, um den Apparat, wenn sie nicht stattfindet, bei ungefähr 130° zu erhalten. Theils wird nämlich Wärme frei, dadurch, dafs die latente Wärme der übergehenden Wasser- und Aetherdämpfe geringer ist als die des einströmenden Alkoholdampfs, theils ohne Zweifel auch bei der Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser. In der Flüssigkeit ist stets Aetherschwefelsäure enthalten, da es aber nicht wahrscheinlich ist, dafs sie bei derselben Temperatur, bei welcher sie sich bildet, sich auch zerlege, so scheint sie ein Nebenproduct zu seyn, und für die Aetherbildung keine nothwendige Bedingung. Uebrigens destillirt, wie H. Rose zuerst gezeigt hat, schon Aether über, wenn man die Aethermischung bis 100° erhitzt; der Aether ist in derselben, besonders wenn man sie bis 140° erhitzt, jedoch ohne dafs sie in's Kochen geräth, manchmal in so grofser Menge schon enthalten, dafs er bei einem Zusatz von Wasser unter Aufbrausen entweicht, stets aber, nachdem man viel Wasser zugesetzt hat, durch Destilliren gewonnen werden kann. Uebrigens ist sehr wahrscheinlich, dafs wenn die Aetherschwefelsäure sich in Berührung mit Schwefelsäure zersetzt, das darin enthaltene Aethyloxyd sogleich in Aether umgeändert wird. Auf welche Weise aber der Aether dargestellt werden mag, so ist stets ein elektro-negativer Körper als Contactsubstanz die wesentliche Bedingung für die Bildung desselben; er kann nur durch Katalysis gebildet werden. Noch mehr wird dieses durch die Zerlegung des Alkohols in Aetheringas und Wassergas bestätigt.

Leitet man in Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt, dafs sie bei 160° kocht, Dämpfe von Alkohol, welcher 20 Proc. Wasser enthält, und hält die saure Flüssigkeit bei der Temperatur von 160° bis 165° im Kochen, so entwickelt sich, nachdem zuerst ein

Digitized by Google

Theil Wasser durch den Alkohol ausgetrieben worden ist, aus allen Theilen der Flüssigkeit das Aetheringas in Blasen. Mit dem Aetheringas geht sehr wenig Aether und fast gar kein saurer Körper über, auch bleibt die Flüssigkeit, selbst wenn ein Kubikfuſs Aetheringas dargestellt hat, farblos, ein Absatz von Kohle findet durchaus nicht statt: so daſs die Substanzen, welche man bei der gewöhnlichen Darstellung des Aetheringases erhält, Nebenproducte sind, welche bei der Bildung des Aetheringases unwesentlich sind, und die, wenn man Alkohol von 80 Proc. nimmt, bei einer Temperatur von 170° und darüber erst anfangen sich zu bilden.

VII. *Ueber die Quecksilberoxydulsalze; von Heinrich Rose.*

Die feuerbeständigen Alkalien sind von jeher, und mit Recht, für die stärksten aller Basen gehalten worden. Sie zeigen, auſser ihrer starken Verwandtschaft zu Säuren, noch andere Eigenschaften, welche mit der, als starke Basen aufzutreten, in keinem Zusammenhange stehen; aber lange glaubte man, daſs diese nicht nur den Alkalien, sondern auch überhaupt allen stärkeren Basen eigenthümlich seyn müſsten, doch wohl eigentlich aus keinem anderen Grunde, als aus dem, daſs man sie bei den Alkalien wahrgenommen hatte.

In den Alkalien ist der Sauerstoff mit groſser Verwandtschaft an das Metall gebunden, und nur mit groſsen Schwierigkeiten kann das Metall vom Sauerstoff getrennt werden. Lange hielt man es für eine wesentliche Eigenschaft der stärkeren Basen, daſs das Metall in ihnen schwer reducirt werden könne. Nur spät, und nach nicht geringem Widerstreben, konnten sich die Chemiker ent-

Digitized by Google

schliefsen, das Silberoxyd für eine starke Base zu halten, und zwar nur deshalb, weil Silber und Sauerstoff im Oxyde nicht mit starker Verwandtschaft verbunden sind. Die Eigenschaften der Oxyde aber, starke oder schwache Basen zu bilden, und den Sauerstoff stark oder schwach gebunden zu enthalten, scheinen in keinem Zusammenhange zu stehen. In einer grofsen Anzahl von Oxyden, wie in vielen Erden, kann der Sauerstoff nur mit der gröfsten Schwierigkeit und bisweilen nur unvollkommen vom Metall getrennt werden; und doch gehören diese Oxyde oft zu den schwächsten aller Basen.

Die Eigenschaft der Oxyde, starke oder schwache Basen zu bilden, hängt am meisten von der Zahl der Sauerstoffatome ab, mit denen sich ein Atom des Metalls verbindet. Es kann wohl als eine allgemeine Regel angenommen werden, dafs die basischen Eigenschaften eines Oxyds um so stärker sind, je geringer die Zahl der Atome Sauerstoff gegen die des Metalls ist, das mit ihnen sich verbunden hat. Von dieser Regel scheinen nur das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul Ausnahmen zu machen, weil man sie ziemlich allgemein zu den schwächeren Basen zu rechnen scheint. Diese Ausnahmen sind indessen nur scheinbare; denn diese beiden Oxyde besitzen eigenthümliche Eigenschaften, welche mit ihrer Eigenschaft als Basen nichts gemein haben, welche aber Ursach sind, dafs man sie für schwächere Basen hält, als sie es in der That sind.

Schon vor längerer Zeit suchte ich zu zeigen, dafs das Silberoxyd als aus einem Atom Sauerstoff, verbunden mit zwei Atomen Metall angesehen werden müsse [1]). In neuerer Zeit hat Regnault die Versuche von Dulong und Petit über die specifische Wärme des Silbers bestätigt, und darauf aufmerksam gemacht, dafs das Atomengewicht des Silbers nothwendig halb so grofs, wie bisher, angenommen werden müsse. Später suchte der-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 585.

Digitized by Google

selbe Chemiker darzuthun, dafs die Chlorverbindungen der alkalischen Metalle und des Silbers hinsichtlich der specifischen Wärme analog wären, und dafs daher auch die Atomengewichte der alkalischen Metalle mit 2 dividirt werden müfsten, etwas das auch aus der von Mitscherlich gefundenen Thatsache nothwendig folgerte, dafs mehrere Silberoxydsalze, namentlich das salpetersaure und das schwefelsaure Silberoxyd, mit den entsprechenden Natronsalzen isomorph sind.

Die Alkalien, so wie das Silberoxyd müssen wir also uns aus 2 Atomen Metall und einem Atom Sauerstoff zusammengesetzt denken. Eine solche Zusammensetzung hat indessen von allen Metalloxyden nur noch das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul.

Man hält diese beiden Oxydule für schwache Basen, obgleich sie ihrer Zusammensetzung nach zu den stärksten gehören müssen. In der That aber werden den Salzen dieser Oxydule, namentlich den des Quecksilberoxyduls, Eigenschaften zugeschrieben, die freilich, wenn sie jenen Salzen wirklich zukämen, in der Ansicht, dafs sie schwache Basen wären, bestärken müfsten.

Das Quecksilberoxydul bildet mit Säuren, auch mit sehr schwachen, bestimmtere Verbindungen, als sonst Basen, die man zu den stärkeren rechnet, und zeigt sich dadurch als starke Base. Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit den meisten organischen Säuren haben viele Aehnlichkeit mit denen, welche das Silberoxyd mit denselben bildet; sie gehören bisweilen zu den schwerlöslichsten Salzen, doch sind die des Quecksilberoxyduls noch schwerlöslicher als die des Silberoxyds.

Es wird ganz allgemein in den Lehrbüchern der Chemie angegeben, dafs das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Wasser in ein basisches Salz zersetzt werde. Wäre diefs wirklich der Fall, so müfste unbedenklich das Quecksilberoxydul zu den schwachen Basen gerechnet werden, denn das Wasser kann nur schwache Ba-

Digitized by Google

sen aus den Salzen ausscheiden, indem es dann selbst als Base auftritt, und schwächere Basen, als es selbst ist, als Oxyd oder als basisches Salz fällt [1]). Wir sehen auch, dafs besonders nur Salze von denjenigen Oxyden durch Wasser zersetzt werden, die aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff bestehen; denn auch das Wismuthoxyd müssen wir, nach Regnault's neueren Untersuchungen, zu den Oxyden von dieser Zusammensetzung rechnen. Von der grofsen Reihe von Oxyden, welche aus einem Atom Metall verbunden mit einem Atom Sauerstoff bestehen, zeigt nur dasjenige Oxyd, das von diesen offenbar die schwächste Base ist, das Quecksilberoxyd, die Eigenschaft, durch Wasser zersetzt zu werden. Dem Quecksilberoxydul ist diese Eigenschaft nur scheinbar eigen.

Ich habe eine Reihe von Quecksilberoxydulsalzen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser untersucht, und gefunden, dafs bei ihnen die Zersetzung durch Wasser von ganz anderer Art ist, als die, welche bei den Quecksilberoxyd-, den Wismuthoxyd- und den Antimonoxydsalzen stattfindet.

Man weifs schon seit sehr langer Zeit, dafs das Kupferoxydul und das Quecksilberoxydul die Eigenschaft haben, durch Einflufs von vielen Reagentien in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen. Diese Eigenschaft, so wie die, durch den Sauerstoff der Luft höher oxydirt werden zu können, welche mit der als Base aufzutreten in gar keinem Zusammenhange zu stehen scheinen, sind es, da diese Oxydule dieselben auch in ihren Salzen behalten, durch welche Erscheinungen hervorgebracht werden, die zu dem Irrthum geführt haben, dafs die Quecksilberoxydulsalze durch Wasser, wie die Salze schwacher Basen, zersetzt werden.

Es ist eine alte Bemerkung von Mollerat und Bi-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLVIII S. 575.

Digitized by Google

schof [1]), dafs bei der Bereitung des Kupfervitriols, vermittelst Röstung des Kupfers mit Schwefel und Auslaugung der calcinirten Masse mit Wasser, neben schwefelsaurem Kupferoxyd auch schwefelsaures Kupferoxydul aufgelöst wurde, welches letztere sich langsam in der Auflösung in schwefelsaures Kupferoxyd und in metallisches Kupfer zersetzt, von welchem in den Kupfervitriolwerken sehr bedeutende zusammenhängende Massen erhalten werden können.

Eine ähnliche Zersetzung, wie beim schwefelsauren Kupferoxydul, findet bei allen Quecksilberoxydulsalzen, nur in einem verschiedenen Grade, statt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. — Wird dasselbe durch Behandlung von Quecksilber mit Salpetersäure in der Kälte erhalten, mit wenigem kalten Wasser von der anhängenden freien Säure abgewaschen und mit Wasser gekocht, so wird es schmutzig gelb, und beim ferneren Kochen mit reinem Wasser schwarz. In dem Rückstande kann man mit unbewaffnetem Auge eine bedeutende Menge Quecksilberkugeln wahrnehmen, welche die schwarze Farbe hervorbringen. Wird aus der abgegossenen filtrirten Auflösung der Quecksilberoxydulgehalt durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, so kann in der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst Schwefelwasserstoffwassers, nur eine geringe Spur von aufgelöstem Oxyde bemerkt werden. Wird indessen der schmutzig gelbe Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so zeigt sich in der filtrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser ein sehr bedeutender Gehalt von Oxyd, oder vielmehr von Chlorid.

Durch vieles kaltes Wasser wird das salpetersaure Quecksilberoxydul auf dieselbe Weise wie durch kochendes Wasser, nur ungleich langsamer, zersetzt.

Das Wasser zersetzt also das salpetersaure Queck-

1) *Annales de chimie et de physique, T. XXVII p.* 440 — Pogg. Annalen, Bd. III S. 195.

Digitized by Google

silberoxydul in Metall und in salpetersaures Oxyd. Aber es ist bekannt, dafs aus dem salpetersauren Quecksilberoxyde durch Wasser endlich ganz das Oxyd abgeschieden werden kann. Durch die Behandlung mit Wasser bleibt also metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd nebst unzersetztem salpetersauren Quecksilberoxydul unaufgelöst.

Schneller noch wird das basische salpetersaure Quecksilberoxydul, wie man es durch längeres Kochen von Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhält, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Durch dieses bekommt man durch Kochen mit Wasser oft sehr grofse Quecksilberkugeln, welche man von dem erhaltenen Oxyde und dem unzersetzten Salze abgiefsen kann.

Ist das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul durch Kochen mit Wasser zersetzt worden, und man concentrirt die filtrirte Flüssigkeit, welche sehr wenig oder fast kein Oxyd enthält, durch Kochen, so scheidet sich dadurch ein Salz von citrongelber Farbe in sehr kleinen, glänzenden, krystallinischen Schüppchen ab, welches, wenn man es absondert und mit vielem Wasser kocht, sich schwärzt, und von Neuem zersetzt wird.

Nach Kane [1]), obgleich derselbe bei der Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Wasser die Ausscheidung von metallischem Quecksilber wahrgenommen hat, die, auffallender Weise, den meisten Chemikern ganz entgangen zu seyn scheint, ist dieses gelbe Salz ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, nach der Formel $2\dot{H}g + \dot{N} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Es ist indessen ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und -Oxydul enthält. Durch Reiben mit Chlornatrium und Wasser wird es schwerer zersetzt als andere Quecksilberoxydulsalze. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bil-

1) *Researches of the compounds of Ammonia, p.* 21.

Digitized by Google

det es in der Kälte sehr langsam Quecksilberchlorür, löst sich endlich aber ganz darin auf. Durch warme Chlorwasserstoffsäure wird es bald aufgelöst. Ammoniak färbt das Salz schwarz; eben so verdünntes Barytwasser. Gießt man in letztem Falle die Flüssigkeit von dem schwarzen Rückstande ab, und behandelt denselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt sie denselben in Quecksilberchlorür. Wird darauf die davon abfiltrirte Säure mit Schwefelwasserstoff geprüft, so zeigt sie einen bedeutenden Gehalt von Oxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul. — Das Salz wurde durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Behandlung des Gemenges mit kaltem Wasser erhalten. Das sehr schwer lösliche Salz wird durch Waschen mit kaltem Wasser nicht verändert, es behält seine weiße Farbe. Mit vielem Wasser gekocht, wird es schwach schmutzig gelblich. Die Auflösung enthält unzersetztes Oxydulsalz; wird darin der Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, so kann in der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser kein Oxydgehalt entdeckt werden. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt die Flüssigkeit vom Quecksilberchlorür, das von Quecksilberkügelchen grau gefärbt ist, ab, so findet man in der filtrirten Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser viel Oxyd. — Das Salz erleidet durch kochendes Wasser nur eine geringe Zersetzung; es zersetzt sich beim Kochen in Metall und in schwefelsaures Oxyd, welches letztere auf die bekannte Weise durch Wasser in ein basisches Salz (Mineralturpeth) und in freie Säure zersetzt wird, die etwas neutrales schwefelsaures Oxyd aufgelöst enthält; die Säure wirkt aber auf das fein zertheilte metallische Quecksilber, so daſs alles Oxyd als basisches Salz ungelöst zurückbleibt, und nichts davon

Digitized by Google

aufgelöst wird. — Nach Kane wird das schwefelsaure Quecksilberoxydul weder durch kaltes noch durch warmes Wasser zersetzt.

Chromsaures Quecksilberoxydul. — Salpetersaures Quecksilberoxydul wurde mit einem Ueberschufs von neutralem chromsauren Kali zusammengerieben und die Masse mit kaltem Wasser behandelt. Dasselbe löste nichts vom rothen chromsauren Quecksilberoxydul auf, und zersetzte dasselbe nicht, so lange der Ueberschufs des chromsauren Kalis noch nicht vollständig ausgewaschen war; nach diesem Zeitpunkte löst sich eine sehr geringe Spur des Quecksilberoxydulsalzes auf. Wird das rothe chromsaure Quecksilberoxydul mit Wasser gekocht, so löst sich mehr von dem Salze auf. Fällt man aus der Auflösung den Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure, so enthält die vom Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit sehr deutlich wahrnehmbare Mengen von Oxyd. Das demselben entsprechende metallische Quecksilber kann in dem rothen Salze, wegen dessen tiefer Farbe, nicht deutlich wahrgenommen werden.

Borsaures Quecksilberoxydul. — Salpetersaures Quecksilberoxydul mit Borax zusammengerieben und dann mit Wasser behandelt, geht dadurch in borsaures Quecksilberoxydul über, das schon gleich im Anfang schmutzig gelb ist, und durch mehr kaltes Wasser schwarz wird. Wird der schwarze Rückstand mit Wasser gekocht, so löst dasselbe kein Oxydulsalz auf, aber die Flüssigkeit enthält sehr viel Oxyd. Der Rückstand enthält aufser Metall noch etwas Oxyd.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul. — Phosphorsaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zusammengerieben, giebt mit Wasser ein weifses unlösliches phosphorsaures Quecksilberoxydul. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält weder Quecksilberoxydul, noch Oxyd. Mit Wasser gekocht, wird das Pulver grau; das Wasser löst nichts vom Oxydulsalz auf, aber es enthält viel Oxyd.

Digitized by Google

Die graue Masse besteht aus unzersetztem Oxydulsalz mit metallischem Quecksilber gemengt.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul. — Pyrophosphorsaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser zusammengerieben, wird schon in der Kälte schwärzlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Oxydulsalz, aber kein Oxyd. Wird dasselbe mit Wasser gekocht, so wird das Salz noch schwärzer. Wird aus der filtrirten Flüssigkeit der Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, so zeigt sich durch Schwefelwasserstoffwasser ein starker Gehalt von Oxyd.

Kohlensaures Quecksilberoxydul. — Es ist bekannt, mit welcher Leichtigkeit sich dieses Salz zersetzt. Durch Zusammenreiben von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Quecksilberchlorür mit einfach kohlensaurem Natron und Wasser erhält man es schon zersetzt; nur wenn man zweifach-kohlensaures Natron mit salpetersaurem Quecksilberoxydul (nicht mit Quecksilberchlorür, das fast nicht davon zersetzt wird) und Wasser zusammenreibt, kann man es von gelblicher Farbe erhalten. Kocht man dasselbe mit Wasser, so wird es stark braun, und wird es dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird sehr viel Oxyd von derselben aufgelöst.

Das Salz ist im möglichst reinen Zustand von Setterberg untersucht worden [1]). Er fand, dafs es ein neutrales kohlensaures Oxydulsalz, $\dot{Hg}\ddot{C}$, sey. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig; sie zeigt, dafs das Quecksilberoxydul, ungeachtet seiner leichten Zersetzbarkeit in Oxyd und in Metall, doch eine sehr starke Base sey; denn nur mit sehr starken Basen kann man künstlich neutrale kohlensaure Salze erzeugen. Aufser den kohlensauren Alkalien sind es nur die Baryterde, Stron-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 59.

Digitized by Google

tianerde, Kalkerde, das Bleioxyd, das Silberoxyd und das Quecksilberoxydul, welche wasserfreie neutrale kohlensaure Verbindungen bilden können; die neutralen wasserfreien kohlensauren Verbindungen mit anderen Basen, welche wir in der Natur antreffen, müssen unter Umständen erzeugt worden seyn, welche wir nicht in unseren Laboratorien hervorbringen können.

Essigsaures Quecksilberoxydul. — Es ist bekannt, dafs dieses Salz durch Kochen mit vielem Wasser schwärzlich wird, welche Farbe von metallischem Quecksilber herrührt. Läfst man die Auflösung erkalten, wodurch viel unzersetztes Quecksilberoxydulsalz durch Krystallisation sich abscheidet, entfernt darauf das noch aufgelöste Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit einen bedeutenden Gehalt an Oxyd.

Oxalsaures Quecksilberoxydul. — Wird das Salz durch Zusammenreiben von oxalsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser erhalten, so ist es unlöslich, wenn ersteres Salz im Ueberschufs vorhanden ist. Durch's Stehen mit vielem kalten Wasser wird es von selbst schmutzig gelblich, gekocht damit wird es schwärzlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel unzersetztes Oxydulsalz aufgelöst; scheidet man den Oxydulgehalt durch Chlorwasserstoffsäure ab, so zeigt die vom Quecksilberchlorür getrennte Flüssigkeit einen bedeutenden Oxydgehalt.

Weinsteinsaures Quecksilberoxydul. — Das Salz wurde durch Zusammenreiben von neutralem weinsteinsauren Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser erhalten. Durch Behandlung mit kaltem Wasser behält es seine weifse Farbe, und es wird nicht davon aufgelöst. Mit Wasser gekocht, wird es sehr wenig gräulich; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nichts vom unzersetzten Oxydulsalze aufgelöst, und nur einen sehr geringen Oxydgehalt, welcher mit der geringen Menge

Digitized by Google

von metallischem Quecksilber, durch welches das Salz gräulich gefärbt wurde, im Verhältnifs steht.

Citronensaures Quecksilberoxydul. — Dieses Salz, erzeugt durch's Zusammenreiben von citronensaurem Natron, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser, zersetzt sich weit leichter als das weinsteinsaure Salz, und ist auflöslicher als dieses. Schon durch kaltes Wasser wird es gräulich; stärker noch durch Kochen mit Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit enthält viel unzersetztes Oxydulsalz aufgelöst; wird das Oxydul durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, so zeigt sich durch Schwefelwasserstoffwasser ein Oxydgehalt in der Flüssigkeit. Der Rückstand enthält, aufser dem Oxydulsalz, metallisches Quecksilber, aber kein Oxyd.

Bernsteinsaures Quecksilberoxydul. — Wird bernsteinsaures Natron im Ueberschufs mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser zusammengerieben, so erhält man ein weifses Salz, das unauflöslich im Wasser ist, so lange noch bernsteinsaures Natron vorhanden ist. Ist dasselbe ausgewaschen, so geht das Waschwasser milchicht durch's Filtrum, und es löst sich Oxydulsalz auf. Mit mehr Wasser wird der Niederschlag gelb, und damit gekocht durch metallisches Quecksilber schwarz. In der Flüssigkeit ist neben unzersetztem Oxydulsalz viel Oxyd enthalten.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dafs das Quecksilberoxydul in allen Quecksilberoxydulsalzen die Eigenschaft hat, durch Behandlung mit Wasser, besonders beim Kochen damit, in Oxyd und in Metall zu zerfallen, und dafs durch Wasser aus ihnen nicht basische Oxydulsalze erzeugt werden. Das Zerfallen des Quecksilberoxyduls und des ihm ähnlichen Kupferoxyduls in Oxyd und in Metall ist eine diesen Oxydulen eigenthümliche Eigen-

Digitized by Google

schaft, die nicht, wie es bisweilen geschehen, durch die prädisponirende Verwandtschaft der Säuren zu den höheren Oxyden des Quecksilbers und des Kupfers erklärt werden kann. Denn diese haben, als schwächere Basen als die Oxydule, auch eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren.

Es ist bekannt, dafs die dem Quecksilberoxydul entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel und mit Chlor auch durch Einfluſs von Reagentien in Metall und in eine höhere Schwefel- und Chlorverbindung zerfallen können. Beim Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das schon bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur auf diese Weise zerfällt, ist diese Eigenschaft besonders hervorstechend, weniger beim Quecksilberchlorür, das erst durch stärkere Reagentien und in einem sehr geringen Maafse auf diese Weise zersetzt wird. Man hat indessen die medicinische Wirkung des Calomels auf den thierischen Körper diesem Zerfallen zugeschrieben [1]).

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXV S. 217.

Digitized by Google

VIII. *Bemerkungen über das sogenannte schlakkige Magneteisen aus dem Basalt von Unkel; von C. Rammelsberg.*

Es scheint bisher übersehen zu seyn, dafs diefs allgemein für Magneteisen gehaltene Mineral aus dem schönen Basalt von Unkel am Rhein eine ansehnliche Menge Titansäure enthält, was zu einer näheren Untersuchung desselben Anlafs ist.

Wird es in einem Strom von Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt, so findet nur eine partielle Reduction des Eisens statt, eine Erscheinung, welche zuerst auf die Vermuthung führte, dafs die untersuchte Substanz kein Magneteisen seyn könnte. Mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen und mit Wasser digerirt, gab es eine Flüssigkeit, welche beim Kochen einen gelblichen Niederschlag absetzte, die sich vor dem Löthrohr wie eisenhaltige Titansäure verhielt.

1,785 Grm. des feingepulverten Minerals wurden beim Ausschlufs der Luft durch Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei nur ein geringer Rückstand blieb. Das Ganze wurde nach dem Verdünnen mit kohlensaurem Natron fast bis zur Sättigung der freien Säure versetzt, und dann mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf von Neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei 0,18 zurückblieben, bestehend aus 0,1 unzersetzten Minerals und 0,08 Titansäure, der Baryt mittelst Schwefelsäure entfernt, und Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat in hinreichender Menge hinzugefügt. In dieses Gemenge von Schwefeleisen und Titansäure leitete man einen Strom schwefliger Säure, wodurch das Eisen und ein Theil der Titansäure sich auflösten, und nur 0,073 der letzteren zu-

Digitized by Google

rückblieben. Die Flüssigkeit wurde sodann anhaltend gekocht, so lange, bis sie sich ferner nicht mehr trübte, wodurch 0,121 Titansäure erhalten wurden. Sie lieferte nach der Oxydation durch Salpetersäure und der Fällung durch Ammoniak 0,81 Eisenoxyd.

Das ursprünglich als Oxydul vorhandene Eisen, auf dieselbe Art bestimmt, gab 0,735 Eisenoxyd, welche 0,65988 Oxydul entsprechen:

Demnach enthalten:

	1,685 Grm.	100 Theile.	Sauerstoff.
Eisenoxydul	0,659	39,16	8,91
Eisenoxyd	0,810	48,07	14,73
Titansäure	0,194	11,51	4,57
	1,663	98,74	

48,07 Eisenoxyd bilden mit 21,6 Eisenoxydul 69,67 $\dot{Fe}\ddot{Fe}$ oder Magneteisen; es bleiben mithin:

			Sauerstoff.
Eisenoxydul	17,56	60,4	13,75
Titansäure	11,51	39,6	15,72
	29,07	100,0	

Diese Verbindung ist also wohl $\dot{Fe}^2\ddot{Ti}$, und sie steht zu dem $\dot{Fe}\ddot{Fe}$ in solchem Verhältnisse, dafs die Mengen des Eisenoxyduls annähernd gleich sind.

IX *Ueber die Zusammensetzung des Chondrodits; von Demselben.*

Die erste Untersuchung des Chondrodits rührt von d'Ohsson her [1]), welcher in der Varietät von Pargas 38 Kie-

1) Schweigg. Journ. XXX, S. 352.

Digitized by Google

selsäure, 54 Talkerde, 5,1 Eisenoxyd und 0,86 Kali angab. Seybert [1]) machte an dem nordamerikanischen Fossil die Bemerkung, dafs es eine nicht unbeträchtliche Menge Fluor enthalte, und lieferte eine Analyse desselben, während Berzelius und Bonsdorff die Anwesenheit des Fluors auch in dem finnländischen Chondrodit darthaten. Eine Wiederholung von Seybert's Versuchen rührt von Thomson her [2]).

	Chondrodit aus New-Yersey, nach Seybert:	von Eden in New-York, nach Thomson.
Kieselsäure	32,666	36,00
Talkerde	54,000	53,64
Eisenoxyd	2,333	3,97
Kali	2,108	—
Fluorwasserstoffsäure	4,086	3,75
Wasser	1,000	1,62
	96,193	98,98.

Die Kenntnifs von der Zusammensetzung des Chondrodits blieb nach diesen Versuchen nothwendig noch zweifelhaft, da Seybert's Analyse theils zu unvollständig ist, theils durch die Gegenwart des Kalis wesentlich von der zweiten abweicht. Dessen ungeachtet hat man daraus eine Formel zu construiren versucht, wie weiter unten bemerkt werden wird.

Unter diesen Umständen war eine Wiederholung der Arbeit wünschenswerth, die ich um so lieber vornahm, als Hr. Partsch von dem nordamerikanischen Chondrodit aus dem K. Mineraliencabinet in Wien eine hinreichende Menge mir zur Verfügung stellte. Aufserdem habe ich auch den Chondrodit von Pargas, und zwar die gelbe, so wie eine mit dieser zusammen vorkommende graue Varietät untersucht, deren Identität mit jener nach

1) Silliman's Journ. V, S. 336.

2) *Annals of New-York, IX.*

Digitized by Google

dem äufseren Ansehen nicht sogleich zu erkennen seyn möchte.

Die Versuche wurden sehr vervielfältigt, um verschiedene Zerlegungs- und Trennungsmethoden anwenden, und um einzelne Bestandtheile, wie das Fluor, besonders bestimmen zu können. Ich begnüge mich, hier nur im Allgemeinen das dabei befolgte Verfahren anzugeben, damit man die Genauigkeit der nachfolgenden Zahlen zu beurtheilen vermöge.

Da der Chondrodit stets in Kalkspath eingewachsen vorkommt, so wurde er vor den Versuchen mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure von anhängenden Kalktheilchen befreit.

A. Bestimmung der Kieselsäure und der Basen. Das Mineral wurde sehr fein gepulvert, im Wasserbade von hygroskopischer Feuchtigkeit befreit, und in einem grofsen Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erhitzt, wobei das Ganze zu einer dicken Gallerte gestand. Sie wurde zur Trockne verdampft, der Rest mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser extrahirt. Nachdem die Kieselsäure abgeschieden worden, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, wobei das Eisenoxydul nebst einem Theil der Talkerde niederfiel. Dieser Niederschlag enthielt nach einem besonderen Versuche keine Thonerde. Er wurde von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Eisen vollkommen oxydirt, und nach annähernder Sättigung der Säure durch kohlensaures Natron das Eisenoxyd mittelst kohlensauren Baryts präcipitirt. Nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und der Ausfällung des Baryts wurde es durch Ammoniak niedergeschlagen, und zeigte sich eben so wie die davon abfiltrirte Flüssigkeit durchaus frei von Talkerde. Die Auflösung der letzteren dampfte man ab und erhitzte bis zur Verjagung der Ammoniaksalze, worauf beim Uebergiefsen mit Wasser ein Theil der Talkerde auf dem Filtrum blieb, während die

Digitized by Google

durchgegangene Flüssigkeit mit einen Zusatz von Schwefelsäure abgedampft und zur Prüfung auf einen Alkaligehalt die Scheidung mittelst essigsauren Baryts u. s. w. vorgenommen wurde. Es fand sich indefs keine Spur eines Alkalis, so dafs Seybert's Angabe auf einem Irrthum beruht. Die bei dieser Analyse, gleich wie bei allen übrigen, erhaltene Kieselsäure wurde nach dem Glühen und Wägen mit einer Lauge von kohlensaurem Natron gekocht, und wenn dabei etwas ungelöst blieb, diefs als unzersetztes Mineral in Abzug gebracht.

B. Bestimmung aller Bestandtheile. Da sich die Abwesenheit des Alkalis genügend ergeben hatte, so wurden alle späteren Analysen des Chondrodits auf folgende Art angestellt, wobei insbesondere auch der Fluorgehalt berücksichtigt werden konnte.

Das feine Pulver wurde mit der vierfachen Menge kohlensauren Natrons zusammengeschmolzen, und die Masse mit Wasser digerirt und ausgekocht. Die alkalische, Fluornatrium enthaltende Flüssigkeit wurde in einem silbernen Gefäfse unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak durch Eindampfen concentrirt, und sodann, zur vollständigeren Abscheidung der noch aufgelösten Kieselsäure, mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak vermischt und zur Trockne gebracht. Nachdem der Rückstand mit Wasser behandelt und die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Kieselsäure getrennt worden, wurde sie von Neuem abgedampft, und setzte dabei in der Regel von Neuem einige Flocken ab, die der ersten Portion hinzugefügt wurden. Durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure und gelinde Digestion bei etwa 20° entfernte man die Kohlensäure, fügte dann Ammoniak bis zum Uebermafs hinzu, und fällte in einem verschlossenen Gefäfse mit Chlorcalcium. Das niederfallende Fluorcalcium, welches bei seiner schleimigen Beschaffenheit sich im Ganzen nicht gut filtriren liefs, so dafs die Beimengung von ein wenig kohlensaurem Kalk nie ganz

Digitized by Google

zu vermeiden war, wurde nach dem Glühen und Wägen jedesmal mit Schwefelsäure übergossen. Obwohl nun für die vollständige Abscheidung der Kieselsäure alle Vorsichtsmafsregeln angewendet worden waren, so zeigte es sich hierbei doch, dafs dieser Zweck selbst dann nicht ganz erreicht war, wenn die Flüssigkeit zuvor dreimal mit einer ammoniakalischen Zinkauflösung abgedampft wurde. Denn stets entband sich aus diesem Fluorcalcium schon in der Kälte etwas Fluorkiesel, und die Menge des schwefelsauren Kalkes, aus 100 Theilen Fluorcalcium höchstens 170 Theile (während die Rechnung 175 fordert), zeigte gleichfalls die unvollkommene Reinheit. Die Menge des Fluors wurde daher immer aus der Quantität des erhaltenen schwefelsauren Kalks berechnet.

Das, was durch die Zinkauflösung abgeschieden wird, gab sich als ein Zinksilicat zu erkennen, in dem selbst eine, wiewohl geringe Menge Talkerde enthalten war, von der sich nichts in der Flüssigkeit fand, aus welcher das Fluorcalcium gefällt war, wenn man den darin enthaltenen Kalk durch Oxalsäure abschied, und sodann durch phosphorsaures Natron prüfte. Dieses Zinksilicat wurde daher mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden, die saure Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Zink durch Ammoniumsulfhydrat niedergeschlagen, worauf die kleine Menge Talkerde bestimmt werden konnte.

Nachdem auf solche Art das Fluor bestimmt worden, wurde der mit Wasser ausgelaugte Antheil mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei er sogleich gelatinirte, hierauf abgedampft und die Kieselsäure auf bekannte Art getrennt. Aus der, Eisenoxyd und Talkerde enthaltenden Flüssigkeit wurde nun durch zweifach-kohlensaures Kali das erstere gefällt, wobei keine Spur Talkerde niederfiel, wohl aber ein wenig Eisen aufgelöst blieb. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt worden, liefs sich der gröfste Theil der Talkerde entweder durch Einkochen,

Digitized by Google

oder in anderen Fällen durch Erhitzen mit Aetzkali abscheiden, während die letzten Portionen durch phosphorsaures Natron, unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, ausgefällt wurden. Die beim Erhitzen oder durch Kali gefällte Talkerde wurde nach dem Glühen stets nochmals mit heifsem Wasser ausgewaschen, um einen möglichen Gehalt an Kali zu entfernen. Nach dem Glühen war sie durch Eisenoxyd meist röthlich gefärbt, welches letztere nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Ammoniak durch Ammoniumsulfhydrat abgeschieden wurde.

C. Zerlegung vermittelst concentrirter Schwefelsäure. Dieser Methode bediente ich mich in einigen Fällen, um aus der Differenz des Kieselsäuregehalts, verglichen mit dem nach *B* erhaltenen, die Menge des Fluors kennen zu lernen, welches sich dabei als Fluorkiesel verflüchtigt. Zu dem Ende wurde das feingepulverte Mineral in einem Platingefäfs mit Schwefelsäure erhitzt, und nach dem Verdampfen zur Trockne die Operation wiederholt, um sicher zu seyn, dafs jede Spur des Fluors entfernt war. Die schwach geglühte Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser übergossen und die Kieselsäure auf's Filtrum gebracht. Ihre Prüfung sowohl, als die Scheidung von Eisenoxyd und Talkerde geschahen nach den oben angeführten Methoden.

D. Besondere Versuche, den Fluorgehalt zu bestimmen. Zur Bestimmung des Fluors hat Wöhler bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Pyrochlors [1]) eine sehr einfache Methode in Vorschlag gebracht, nach welcher das Mineralpulver (wenn es Kieselsäure enthält) in einem gewogenen Apparat mit Schwefelsäure bis zur Austreibung des Fluorkiesels erhitzt, und aus dem Gewichtsverlust des Ganzen die Menge des Fluors berechnet wird. Ich habe diefs Verfahren auf den Chondrodit anzuwen-

1) Diese Annalen, Bd. XXXXVIII S. 87.

Digitized by Google

den versucht, jedoch, selbst bei Wiederholung, ohne günstigen Erfolg, weil die Zersetzung erst bei einer ziemlich hohen, dem Siedepunkt der Schwefelsäure nahe liegenden Temperatur vor sich geht, und dann so plötzlich und heftig stattfindet, dafs etwas Schwefelsäure sich verflüchtigt und in das Chlorcalciumrohr gelangt, dessen Inhalt dadurch zerlegt wird.

Im Folgenden sind die Resultate von sieben Chondroditanalysen zusammengestellt, nämlich:

I. und II. Gelber Chondrodit aus Nordamerika, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt.

III. Derselbe, mit Schwefelsäure zerlegt.

IV. Grauer Chondrodit von Pargas in Finnland, durch kohlensaures Natron aufgeschlossen.

V. Derselbe, mittelst Schwefelsäure zersetzt.

VI. und VII. Gelber Chondrodit von demselben Fundorte, mit kohlensaurem Natron geschmolzen.

Hierbei ist zu bemerken, dafs der graue Chondrodit seine Farbe einer geringen Menge Schwefeleisen verdankt, welche Ursache ist, dafs er bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefelwasserstoffgas entwickelt, wobei die Farbe sogleich weifs wird. Die gelben Abänderungen hingegen enthalten, wie ein besonderer Versuch zeigte, neben Eisenoxydul etwas Oxyd.

	I.	II.	III.	IV.
Kieselsäure	33,06	33,97	29,07	33,19
Talkerde	55,46	56,79	55,96	54,50
Eisenoxydul	3,65	3,48	4,20	6,75
Fluor	7,60	7,44		9,69
	99,77	101,68		104,75

	V.	VI.	VII.
Kieselsäure	27,46	33,10	35,31
Talkerde	49,32	56,61	55,90
Eisenoxydul	11,99	2,35	4,66
Fluor		8,69	nicht bestimmt
		100,75	

Digitized by Google

In III. entsprechen, verglichen mit II., 4,9 Kieselsäure einem Gehalt von 5,95 Proc. Fluor.

In V. entsprechen, verglichen mit IV., 5,73 Kieselsäure 6,95 Proc. Fluor.

Die letzte Analyse (VII), welche sich durch einen höheren Kieselsäuregehalt auszeichnet, wurde mit besonderer Rücksicht auf die genaue Bestimmung dieses Bestandtheils angestellt, von welchem kleine Mengen sich bei dem Eisenoxyd, der Talkerde und dem Fluorcalcium, wie dieſs schon bemerkt wurde, befanden. Da in den früheren Versuchen die Kieselsäure, welche mit dem Eisenoxyd und der Talkerde niederfällt, nicht besonders bestimmt wurde, so dürften sie wohl etwas zu wenig derselben gegeben haben, und der letzte Versuch deshalb als der richtigere zu betrachten seyn. Die Menge des Fluors ist jedenfalls zu grofs ausgefallen, aus den schon erwähnten Gründen.

Verwandelt man, zur Construction einer Formel, das Eisenoxydul, welches, wie schon seine wechselnde Menge zeigt, auch hier isomorph mit der Talkerde ist, in das Aequivalent der letzteren, so ist der procentische Gehalt derselben folgender:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
55,46	56,79	55,96	54,50	49,32	56,61	55,30
2,15	2,05	2,47	3,97	7,06	1,38	2,74
57,61	58,84	58,43	58,47	56,38	57,99	58,64

Am nächsten kommen die erhaltenen Zahlenwerthe einer Verbindung von 2 At. Kieselsäure, 1 Doppelatom Fluor, und 7 bis 8 At. Talkerde, wonach man folgende zwei Formeln berechnen kann:

$$MgFl + 2Mg^3\ddot{S}i$$

Digitized by Google

		oder, den Resultaten der Analyse gemäfs:
Kieselsäure	37,28	37,28
Talkerde	50,06	58,40
Magnesium	5,11	
Fluor	7,55	7,55
	100.	103,23.

Oder:

$$\dot{M}g\,\dot{M}gFl + 2\,\dot{M}g^{3}\ddot{S}i$$

		oder:
Kieselsäure	34,41	34,41
Talkerde	53,90	61,59
Magnesium	4,72	
Fluor	6,97	6,97
	100.	102,97.

Ich bin geneigt, der ersten dieser Formeln den Vorzug zu geben, trotz des hohen Kieselsäuregehalts, weil von Talkerde und Eisenoxydul, der Art der Bestimmung beider zufolge, eher zu viel als zu wenig erhalten werden konnte, und ihre constante Menge in allen Versuchen für diesen Ausdruck pafst. Selbst das Maximum (58,84) würde noch um 3 Proc. hinter dem Gehalt nach der zweiten Formel zurückbleiben. Vielleicht läfst sich das Fehlen von Kieselsäure aus dem Entweichen von etwas Fluorkiesel erklären, welches beim Glühen stattfindet, und wodurch dann auch die Menge des Fluors bei der Bestimmung nicht ganz so hoch ausfällt, als diefs wohl sonst, dem früher Angeführten zufolge, der Fall seyn würde.

Die von Seybert aufgestellte Formel war:

$$\dot{M}g\,\dot{M}gFl + 3\,\dot{M}g^{3}\ddot{S}i.$$

Auch sie weicht nicht sehr von den Resultaten der Versuche ab; denn sie erfordert:

Digitized by Google

Kieselsäure	36,80	36,30
Talkerde	54,88	60,37
Magnesium	3,36	
Fluor	4,96	4,96
	100,00	102,13.

Indessen ist der Fluorgehalt im Chondrodit ohne allen Zweifel gröfser wie die angeführten Analysen, selbst mit Rücksicht auf die möglichen Fehler in der Bestimmung dieses Elements, darthun.

Schliefslich darf ich nicht unbemerkt lassen, dafs die von mir angenommene Formel $MgFl + 2\dot{M}g^3\ddot{S}i$ schon von v. Kobell, jedoch in Ermanglung eigener Versuche nur vermuthungsweise, aufgestellt worden ist [1]).

X. *Ueber eine neue Varietät von Arragonit; von W. Haidinger.*

Die Arragonite aus Spanien, die von Leogang, und die aus den böhmischen Basalttuffen sind als Zierden von Mineraliensammlungen längst bekannt und hochgeschätzt. Kürzlich ist eine neue Varietät dieser Species in Herrengrund aufgefunden worden, welche ein schönes Seitenstück zu den vorhergehenden bildet. Ich sah zuerst eine grofse Druse mit Krystallen über zwei Zoll lang bei dem Hrn. Hofkammerpräsidenten Fürsten von Lobkowicz. Hr. Bergrath von Koch in Neusohl hat seitdem eine schöne und höchst lehrreiche Suite für die Mineraliensammlung der K. K. Hofkammer im Münz- und Bergwesen, nebst einer interessanten Mittheilung über das Vorkommen derselben eingesandt.

Der Arragonit von Herrengrund erscheint gröfsten-

1) Dessen Grundzüge der Mineralogie, S. 230.

Digitized by Google

theils in Zwillingskrystallen. Die gewöhnlichste Form der Individuen ist die in Fig. 4 Taf. I dargestellte. Bei den Zwillingen ist die Zusammensetzungsfläche immer den Flächen des Prisma's von 116° 16′ parallel, die Individuen sind jedoch über diese Zusammensetzungsflächen hinaus fortgesetzt, so dafs Durchwachsungen entstehen. Die Fig. 5 Taf. I zeigt die horizontale Projection einer zusammengesetzten Varietät. Die einzelnen, oft tafelförmigen Individuen zeigen auch wohl noch andere, jedoch stets kleine Flächen, die bereits sämmtlich an anderen Varietäten der Species beobachtet worden sind [1]). Die Krystalle sind auf körnigem Kalkstein aufgewachsen. Manche davon sind durchaus graulichweifs. Die schönsten Varietäten sind aber die, welche auf einer prachtvollen schwefelgelben Unterlage aufzusitzen scheinen. Diese gelbe Färbung liegt jedoch in den Krystallen selbst; manche gröfsere Krystalle umschliefsen gleichsam einen kleinen Krystall mit gelber Oberfläche in paralleler Stellung. Die Färbung liegt als ein höchst feines Pulver auf der Oberfläche dieser früher gebildeten Krystalle, und erscheint in durchfallendem Lichte mit der complementaren Farbe röthlichviolet.

Nach Hrn. von Koch's gütigen Mittheilungen wurden die Krystalle in Herrengrund während des verflossenen Sommers auf dem Antonläufel entdeckt, als dasselbe zur Erforschung der Hangendkluft fortgetrieben worden war. Im November 1839 wurde klares, trinkbares Wasser von 8° bis 9° Temperatur erschroten, welches bis zum Februar 1840 in einem Strome von einem halben Zoll Stärke ablief. Im Juli wurde die gegenwärtige, viertehalb Klafter lange Druse angefahren, doch schliefst man aus der Masse des ablaufenden Wassers noch auf mehrere, besonders da diese Druse noch meh-

1) $\breve{P}r-1(x)$, $P(\mathrm{P})$, $(\bar{P}-1)^2(n)$ und $(\bar{P})^2(r)$. Mohs, Leichtfafsliche Anfangsgründe, von X. M. Zippe. S. 89.

Digitized by Google

rere Seitenöffnungen wahrnehmen läfst. Bergrath von Koch zählte deren nicht weniger als neun. Sie werden im Verlauf der bergmännischen Arbeiten alle aufgeschlossen werden, und versprechen für die Mineralien sammlungen eine reiche Ausbeute.

Der Gang, auf welchem die Druse sich fand, fällt unter 30° bis 40° nach Ost, die Gesteinschichten nach West, in einem Gesteine, welches bisher immer für Grauwacke gehalten worden ist, eine Ansicht, gegen welche jedoch in neuster Zeit viele Einwürfe erhoben wurden.

Mit den Arragonitkrystallen kommen in derselben Druse auch die merkwürdigen Pseudomorphosen von Kalkspath nach Arragonit vor, und zwar nach von Koch's Beobachtungen finden sie sich stets in den oberen Theilen der Drusen, während die unteren Gegenden den Arragonit enthalten, dessen Krystalle jedoch auch bereits zum Theil von einer Seite zerfressen und auf der andern mit mikroskopischen Kalkspathkrystallen besetzt sind, so dafs eine Suite jedes Zwischenglied der Pseudomorphose, zwischen Arragonit und Kalkspath darstellt. Die Austheilung dieser verschiedenen Varietäten in der Druse darf unbezweifelt für einen Beweis der Abkühlung von oben, wenn ja einer nothwendig wäre, angesehen werden. Doch sitzen die Arragonite auf körnigem Kalkstein auf. Dieser mufs daher wohl bei noch höherer Temperatur als sie selbst gebildet seyn, da man doch mit grofser Wahrscheinlichkeit eine stetig gleichartige Veränderung annehmen kann.

Der Cölestin, dieses Nebenproduct der Zerstörung des Arragonits, fand sich auf dem Antonläufel noch nicht; doch ist sein Vorkommen auf dem Herrengrunder Gang, und zwar auf dem Cölestinläufel und dem Hüttenschlag, diesem ganz ähnlich.

Digitized by Google

XI. *Ueber eine neue Localität von Gay-Lussit-Pseudomorphosen; von W. Haidinger.*

Eine Beobachtung, welche ich kürzlich zu machen Gelegenheit hatte, so vereinzelt sie auch gegenwärtig noch dasteht, ist in ihrer Sonderbarkeit ein Beweis, wie sehr die Natur bis in die kleinsten Details unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt.

Ich besuchte im Laufe des verflossenen Sommers in Gesellschaft des Hrn. Bergraths von Koch die Kalksteinhöhle in der Tufna bei Hermanecz unweit Neusohl. Obwohl keine der gröfseren Höhlen, ist sie merkwürdig reich an Knochenresten, vorzüglich des Höhlenbären, und mancher Schädel ist schon aus derselben in die Sammlungen verschickt worden, wenn auch keine erschöpfenden Nachgrabungen und Bestimmungen stattgefunden haben. Unter einer Geröll- und Kalksinterschicht von zwei Fufs Dicke ist schon fünf Fufs tief in Knochen, mit Sinter bedeckt, hinabgearbeitet werden, ohne das Ende der Niederlage zu erreichen. Nach einer Arbeit von einigen Stunden wurde auch diesesmal ein ziemlich gut erhaltener Schädel vom *Ursus spelaeus* angetroffen. In Neusohl wurde er aus dem Gröbsten gereinigt und eingepackt. Als ich ihn in Schemnitz behufs einer sorgfältigeren Packung wieder hervornahm und näher betrachtete, fielen plötzlich aus den hohlen Räumen der *Sinus frontales*, fast wie Gerstenkörner, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange krystallähnliche Körper heraus. Sie waren undurchsichtig, hatten eine gelblichweifse Farbe, und ein schiefwinklig vierseitig pyramidales Ansehen, ähnlich der hemiprismatischen Gestalt Fig. 6 Taf. I.

Bei genauerer Untersuchung stellten sich diese jedoch nicht als wirkliche Krystalle, sondern als Pseudo-

Digitized by Google

morphosen dar. Sie bestehen nämlich aus einem sehr locker zusammenhängenden Gewebe von ganz kleinen Krystallen von Kalkspath, die jedoch noch immer gröfser sind, als die Individuen der sie umgebenden zarten pulverartigen Bildungen von Bergmilch. Die Form, obwohl die Oberfläche fern von einiger Vollkommenheit ist, läfst sich doch hinlänglich auf die des Gaylussits von Boussingault [1]) und die der Pseudomorphosen von Sangerhausen, des Calcits von Freiesleben [2]) zurückführen, und die Substanz ist also gänzlich mit der letzteren zu vergleichen. Die umgebende Masse der eingewachsenen Krystalle ist bei dem Gaylussit höchst merkwürdig; sie besteht aus dem, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fufs dicken, schleimigen Bodensatze eines Sees, von der unbedeutenden Tiefe von 6 bis 18 Fufs. Diese Schicht erneuert sich in einem bis zwei Jahren, so wie die darunter liegende zwei bis vier Zoll dicke Schicht von Trona, dort *Urao* genannt. Den Calcit von Sangerhausen treffen wir schon in einem viel weniger feuchten Muttergestein, in Thon. Während der Thon seine gröfsere Festigkeit erlangte, ging die parasitische Bildung im Innern der Gaylussit-Krystalle vor sich. Die Pseudomorphosen von Hermanecz sind auch um und um ausgebildet, aber das umgebende Mittel ist verschwunden. Sollten sie ursprünglich in der organischen Materie, welche das Innere des Bärenschädels erfüllte, angeschossen seyn? Auf jeden Fall müssen wir einen analogen Zustand bei der Bildung der ursprünglichen Krystalle hier voraussetzen, wie derjenige ist, welchen wir heute in der Natur beobachten.

Boussingault betrachtet den Gaylussit als eine Verbindung von gleichen Atomen von kohlensaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Wasser in den Verhält-

1) *Annal. de chim. et phys. XXXI. p.* 270. — *Philosoph. Mag. Vol. I p.* 263. — Poggendorff's Annal. 1826, Bd. VII S. 97.

2) Magazin für die Oryktographie von Sachsen, Heft VII S. 118.

Digitized by Google

nissen von 34,76, 32,95 und 32,29. Kersten fand in den Pseudomorphosen von Sangerhausen nichts als kohlensauren Kalk, zu dem Betrage von 96,4 Proc., nebst etwas Gyps, Eisen- und Manganoxyd, und Thon. Woher das Uebermaafs von kohlensaurem Kalk in der Hermaneczer Höhle kam, ist leicht zu begreifen; nicht so leicht dürfte sich die Menge des kohlensauren Natrons erklären lassen, wenn auch diese Basis sowohl in der organischen Materie, als auch besonders in dem, wenigstens vorübergehend, mit den Thierresten in Berührung gewesenen Seewasser sich findet.

Zusatz. Ich kann den angegebenen Fundörtern, an welchen sich Afterkrystalle des Gaylyssits finden, noch einen dritten hinzufügen. Schon im vorigen Jahre theilte mir einer meiner Zuhörer, Hr. Pauls, Krystalle mit, die sich in der Nähe von Tönningen in Schleswig, bei dem Dorfe Kating, in Mergel eingewachsen, 6 bis 7 Fufs unter der Dammerde gefunden hatten. Es waren den Sangerhausenschen ganz ähnliche Afterkrystalle, die mit diesem im Allgemeinen, sowohl dem äufsern Ansehen als auch ihrer Gröfse nach, ganz übereinkommen, und sich nur durch etwas mattere Oberfläche und etwas gelbere Farbe unterscheiden. Im Innern sind sie ebenfalls ganz porös, und bestehen aus einer Zusammenhäufung von kleinen Kalkspathkrystallen, die noch etwas gröfser sind als bei den Krystallen von Sangerhausen. In Chlorwasserstoffsäure lösen sie sich vollständig auf. Sie sollen sich in dem Mergel von Kating sehr häufig finden.

G. Rose.

Digitized by Google

XII. *Beiträge zur genaueren Kenntnifs schon bestimmter Mineralien; von A. Breithaupt.*

1) Davyn mit Hinsicht auf G. Rose's Cancrinit und auf die Abänderungen des eigentlichen Nephelins.

Hr. Haidinger hatte die mineralogische Bestimmung des *Davyns* ergänzt, und die Differenz desselben vom Nephelin in der *ganz vollkommenen Spaltbarkeit* nach dem primären Prisma und in dem *niederen specifischen Gewichte* fixirt. Dessen ungeachtet machte Hr. Prof. G. Rose vor einigen Jahren bekannt, er habe sich überzeugt, dafs der Davyn nichts anderes als Nephelin sey [1]). Wenn man ein Pyramidoëder von doppelter Hauptaxe aus dem bestimmten des Davyns berechnet, so erhält man eins von 139° 14′; 88° 16′, während Hr. Haidinger selbst den Nephelin 139° 19′; 88° 6′ früherhin gefunden hatte. Hr. Mohs hatte sich nicht durch obiges Urtheil bewogen gesehen, die Selbstständigkeit des *Davyns* aufzugeben, und führt denselben in seinem letzten Werke als *peritomen Elain-Spath* auf. Vor Kurzem macht nun Hr. G. Rose unter dem Namen *Cancrinit*, unter welchem man seit längerer Zeit eine blaue Abänderung des Sodalits verstanden hatte [2]), ein Mineral bekannt, welches ich für mehr nicht als für eine neue Abänderung des Davyns der HH. Monticelli und Covelli ansehen kann. Ich untersuchte nämlich diesen, als eben der zweite Cancrinit bekannt gemacht wurde. Sogleich erkannte ich die volle Uebereinstimmung beider Mineralien in den äufseren Kennzeichen.

1) Vergl. G. Rose's Elemente der Krystallographie. 1. Aufl. S. 160. *P.*

2) Diese Annalen, Bd. XLVII S. 378. *P.*

Digitized by Google

Als ich auch die chemische Analyse der genannten neapolitanischen Mineralogen nachsah, ergab sich dann allerdings folgende grofse Differenz;

	Monticelli und Covelli. Davyn.		G. Rose. Cancrinit.
Kieselerde	42,91		40,59 bis 40,26
Kohlensäure	—		6,11 - 6,68
Glühverlust	7,43	für Wasser gehalten	— - —
Thonerde	32,28		28,29 - 28,24
Kalkerde	12,02		7,06 - 6,34
Natron	—		17,36 - 17,66
Kali	—		0,57 - 0,82
Verlust der Analyse	3,11		der obige Kohlensäuregehalt.

Doch ungeachtet dieses so merklichen Unterschieds kommt auch manches Aehnliche entgegen. An Kohlensäuregehalt hätten jene Mineralogen leicht finden können, und haben ihn auch gefunden; denn sie geben an, wie sich der Davyn *unter Aufbrausen* in der Salpetersäure auflöse, sie hielten aber, man sehe S. 407 das *Prodromo della mineralogia vesuviana*, die kohlensaure Kalkerde für mechanisch eingemengt, was freilich bei einem durchsichtigen, vollkommen spaltbaren und krystallisirten Körper nicht anzunehmen war. In der richtigen Erkennung der Mischung desselben bleibt mithin Hrn. G. Rose ein unbestrittenes Verdienst. Ich habe zwei Abänderungen des *Davyns*, beide vom Vesuv, ganz von dem Verhalten in Salpetersäure und Hydrochlorsäure gefunden, wie es die HH. Monticelli und Covelli und Hr. G. Rose angeben; vor dem Löthrohre ebenfalls die leichte Schmelzbarkeit zu einem blasigen Glase, aber auch die starke gelbe Färbung der Flamme, welche ein so schönes Merkmal für Natron ist. Die Härte beider Abänderungen war $6\frac{1}{4}$ bis 7, und das specifische Gewicht, wozu ich nur von der einen sattsam Material hatte, fand ich 2,429, während Hr. G. Rose den Cancrinit 2,453

Digitized by Google

angiebt; also auch hierin Uebereinstimmung. Die einzige Verschiedenheit ist die unwesentliche in der Farbe indem der Cancrinit eine blafs rosenrothe bis röthlichweifse besitzt.

Nachdem ich so weit diefs niedergeschrieben, bat ich noch meinen Freund, Hrn. Plattner, um Gegenversuche, welcher sie auch vornahm, und darüber mir Folgendes mittheilte:

»Der Davyn schmilzt unter Aufwallen leicht zu einem klaren, etwas blasigen Glase und färbt die äufsere Löthrohrflamme von einem Natrongehalte intensiv gelb. Eine besondere Probe auf Kali zeigt aber auch von diesem einen bedeutenden Gehalt an. — Die Existenz der Kohlensäure in dem schönen klaren Minerale ist übrigen unzweifelhaft.«

Uebrigens kommt der *Davyn* am Vesuv auf zweierlei Weise vor: 1) in langen hexagonalen Prismen, welche blofs oP und ∞P zeigen, auch etwas trüb sind, und in den Blasen der Lava vom *Bosco reale* sitzen. 2) in durchsichtigen Krystallen aus $0P$; P ; ∞P ; $\infty P'$ combinirt auf einem grünlichgrauen Auswürflingsgestein, worin schmutziggrüner Pyroxen liegt, und wo in den Drusen die mannichfachen Mineralien so aufeinanderfolgen: Chlorit, leberbrauner Granat, Magnetkies, Davyn, Photolith (Wollastonit), Kalkspath. Die erste dieser Abänderungen hat man mir auch als *Cavolinit* bezeichnet.

Die Erkennung des Davyns gab mir Gelegenheit alle Nepheline und nephelinähnliche Mineralien unserer Bergacademie durchzuprüfen. Zunächst nahm ich den Beudantin vor, oder vielmehr dasjenige Mineral, welches ich unter diesem Namen von Hrn. Dr. Bondi acquirirt hatte. Ich fand die Neigung des Pyramidoëders gegen das Prisma $= 134° 4'$; sodann dieselbe Neigung bei einem eigentlichen Nephelin $134° 5'$. Dieser Winkel beträgt aber, nach Hrn. Haidinger's Angabe, $134° 3'$, die er jedoch nur als

Digitized by Google

eine annähernde betrachtet. Es wäre sehr zu wünschen, dafs man vom *Fettstein* genaue Abmessungen machen könnte, um zu erfahren, ob derselbe ganz identisch mit dem vesuvischen Nephelin und Beudantin sey.

Hier theile ich noch die Resultate der Gewichtsbestimmungen mit:

2,597 graulichweifser, dem Fleischrothen genäherter Fettstein, von *Miask.*

2,603 das Mittel zwischen berg- und seladongrünhaltender fleischroth geflammter *desgleichen*, aus Norwegen;

2,609 graulichweifs-perlgrauer *desgleichen* von Miask;

2,614 fleischrother *desgleichen*, aus Norwegen;

2,616 lauchgrüner *desgleichen*, ebendaher;

2,626 *derselbe*, ein geschliffenes Exemplar, ältere Wägung;

2,631 *Beudantin*, vom Vesuv;

2,633 *Nephelin*, ebendaher;

2,637 *desgleichen*, von einer anderen Stuffe, ebendaher;

2,635 *desgleichen*, vom Löbauerberge in der Oberlausitz.

Die sämmtlichen Fettsteine waren frisch und durchscheinend bis fast halb durchsichtig, aber $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Grad in der Härte geringer als der Nephelin und Beudantin, von denen die schwerste Parthie, 2,637, trüb, die anderen aber klar waren. Das Gewicht, was Hr. Mohs vom Nephelin zu 2,560 angegeben, erleidet hiernach eine Correction. — —

Nach allen diesem bin ich überzeugt: 1) dafs *Davyn* und der zweite *Cancrinit* identisch sind. Gewifs aber verdient der ältere populäre Name den Vorzug vor dem neueren, um so mehr, als man mit dem letzteren Namen ein anderes Mineral, wenn es auch nur eine (ausgezeichnete) Varietät einer bekannten Species ist, bereits bezeichnet hatte; 2) *Nephelin* und *Beudantin*

Digitized by Google

sind ein und dieselbe Species. Dafs alle diese Körper in ein Genus gerechnet werden müssen, ist wohl keinem Zweifel unterworfen.

Humboldtilit und Sarkolith, Gehlenit, Somervillit, Melilit.

Unter dem Namen *Humboldtilit* (nicht zu verwechseln mit dem Humboldtit, der Oxalit, und dem Humboldtit, der Datolith ist), hatten gleichfalls die Hrn. Monticelli und Covelli ein neues Mineral bekannt gemacht, was hin und wieder für Mejonit erklärt wurde; allein dafs auch jener Körper ein selbstständiger sey, bewies späterhin Hr. von Kobell durch eine Analyse. Bei dieser Mischung schien mir das zu 3,1 bis 3,2 angegebene Gewicht ein zu hohes zu seyn. Wirklich fand ich es nur 2,910 bis 2,930. Die Spaltbarkeit ist basisch.

Vor einigen Jahren schon hatte ich durch Hrn. Dr. Bondi ein Mineral als *Sarkolith* vom Vesuv erhalten, und da es eine honiggelbe Farbe hatte, die stellenweise dem Fleischrothen nahe kam, auch in einer tetragonalen Combination krystallisirt war, so hielt ich, ohne weitere Untersuchung, als die des spec. Gewichts, das ich =3,410 fand, das Mineral auch für Sarkolith. Bei einer anderen Gelegenheit werde ich auf dieses Mineral zurückkommen, und bemerke nur, dafs es *nicht ächter Sarkolith* vom Vesuv war, den ich erst im vorigen Jahre durch Hrn. Krantz acquirirte. Sogleich nahm ich auch davon das spec. Gewicht, und erhielt es =2,936. Obwohl ich diefs in Erdmann's Journal f. pr. Chemie ausdrücklich bekannt machte, so finde ich doch in den neueren Schriften von Hrn. Mohs und Hrn. Glocker bei Sarkolith die ältere unrichtige Gewichtsangabe beibehalten. Der *ächte Sarkolith* zeigt jene merkwürdige Hemiëdrie, die Hr. Brooke bekannt gemacht hat, zugleich hat er dieselbe basische Spaltbarkeit, dieselbe Härte ($6\frac{3}{4}$ bis 7) und dasselbe spec. Gewicht als der *Hum-*

Digitized by Google

boldtilit. Ich behandelte das gepülverte Mineral mit Hydrochlorsäure, und erhielt alsbald eine schöne feste Gallerte. Bröckchen vor dem Löthrohre verhielten sich ganz wie *Humboldtilit.* Es scheint mir hiernach nicht mehr zweifelhaft, *dafs beide Mineralien identisch sind.* Nur in den Angaben der Winkel herrscht keine Uebereinstimmung. Hr. von Kobell giebt nämlich vom Humboldtilit den Winkel eines tetragonalen Pyramidoëders an der Basis =68°, jedoch nur als einen ungefähren an; Hr. Brooke hingegen vom Sarkolith ein Pyramidoëder in der ersten Richtung an der Basis =102° 54′, und zwei Pyramidoëder in der andern Richtung an der Basis =83° 10′ und =45° 22′. Berechnet man aus dem ersten Pyramidoëder eins halber Axenlänge, welches auch existirt, so erhält man 64° 6′, und diefs kommt noch der Kobell'schen Angabe am nächsten. Die Differenz liefse sich nur dann erklären, wenn Hr. von Kobell mit dem Hand-Goniometer gemessen haben sollte, und wird schon noch einmal aufgehellt werden. — Ich schlage vor, den popularen Namen Sarkolith — das Mineral ist ohnehin nur selten röthlich — wegfallen zu lassen, und den »*Humboldtilit*« allein beizubehalten.

Als ich 1832 die dritte Auflage meiner vollständigen Charakteristik des Mineralsystems herausgab, hatte ich den *Somervillit* des Hrn. Brooke noch nicht gesehen; seitdem aber mich überzeugen können, dafs er mit dem Gehlenit identisch ist. Von dem *Somervillit* aber giebt Hr. Brooke das tetragonale Pyramidoëder zu 65° 50′ Neigung der Flächen an der Basis an. Es steht mithin dem obigen des Sarkoliths sehr nahe, und beide Mineralien haben ganz gleichen Habitus der Krystalle, gleiche Spaltbarkeit und gleiche Härte. Nur im Gewicht zeigt sich eine merkliche Differenz; denn den *Gehlenit* fand ich 3,011 bis 3,067, den *Somervillit* 3,019, den *Melilit* des Hrn. Carpi, der jedenfalls mit hierher gehört, 3,041. Dagegen sind die Gränzen des *Humbold-*

Digitized by Google

tilits (einschliefslich Sarkoliths) 2,910 bis 2,936. Die chemische Zusammensetzung giebt zwischen diesen beiden Substanzen eine viel gröfsere Differenz, so, dafs man sie als zwei verschiedene Specien betrachten mufs. Für jene möge man den populären Namen *Gehlenit* beibehalten, und die Namen Somervillit und Melilit hintenansetzen. Alle diese Körper eignen sich nun aber zu *einem* mineralogischen *Genus*, das ich mit dem Namen *Stylobat* schon bezeichnet habe.

3) Monticellit.

Schon seit Jahren fand ich unter den vesuvischen Mineralien eins auf, das eine grofse Aehnlichkeit mit Chrysolith zeigte; allein von diesem durch weifse und in einer Abänderung bis fast fleischrothe Farbe, so wie durch ein niedrigeres Gewicht, nämlich 3,245 der weifse und 3,275 der fleischrothe, abwich. Nur den letzteren kannte ich in Krystallen, die zwar sehr klein, auch wenig deutlich genug, um den Chrysolith-Habitus zu verrathen. Ich hatte den *weifsen Chrysolith* noch vor dem Löthrohre geprüft, und nur die Abweichung vom grünen Chrysolith bemerkt, dafs er so gut wie gar keine Reaction auf Eisenoxydul gebe. Neuerlich habe ich den krystallisirten *Monticellit* des Hrn. Brooke erhalten, und sogleich ersehen, dafs diefs der weifse Chrysolith sey, den ich bereits kannte. Die Dimensionen, welche Hr. Brooke angiebt, weichen indessen beträchtlich genug ab, um ihn als eine besondere Species ansehen zu dürfen.

4) Valencianit.

Den *Valencianit* möchte man in seiner Selbstständigkeit verdächtigen, und während man durch Hrn. Plattner eine gute Analyse davon hat, entbehrt man eine neue zuverlässige vom Adular, mit dem man den Valencianit

Digitized by Google

identificiren will. Allein jene stimmt nicht mit der Vauquelin'sche vom Adular, der einzigen brauchbaren, die man, meines Wissens, von diesem Minerale kennt. Valencianit besitzt die hemiprismatische Spaltbarkeit *T* so deutlich, dafs sie der von *M* nur wenig nachsteht, und wonach das Prisma nicht symmetrisch seyn kann. Das specifische Gewicht giebt bei so klaren und reinen Mineralien, als Valencianit und Adular sind, eine genügliche Differenz.

Es giebt wenigstens noch zwei neue Specien des Felsits, die mit Adular und Pegmatolith Vieles gemein haben, und doch noch wesentlich von ihnen und unter einander abweichen. Wie klein auch ist z. B. die Abweichung des Amazonensteins in den äufseren Kennzeichen von jenen, und doch erkennt man ihn wegen seiner leichten Schmelzbarkeit und seines Kupfergehalts gern an.

Freiberg, am 15. Mai 1840.

Digitized by Google

XIII. *Ueber das krystallisirte Gold; vom Bergingenieur-Capitain Avdeëff.*

(Vom Hrn. General v. Tschewkin dem Prof. G. Rose gütigst mitgetheilt.)

Hr. Gustav Rose hatte während seiner Reise mit Hrn. v. Humboldt Gelegenheit die verschiedenen Arten Gold der Uralischen Gruben zu sammeln. Im Besitze jener Goldarten, sowohl aus den Goldwäschen als auch der aus den Erzen gewonnenen, machte er bei seiner Rückkehr nach Berlin eine Reihe von Versuchen mit denselben. Die erhaltenen Resultate waren gerade den früher angenommenen Meinungen, nämlich: das Gold wäre mit dem Silber in seinen Fundorten in bestimmten Proportionen verbunden, ganz entgegengesetzt.

	Gehalt in Procenten.			Gehalt in Procenten.	
	Gold.	Silber.		Gold.	Silber.
$AgAu^2$	64,78	35,22	$AgAu^6$	84,91	15,29
$AgAu^3$	73,4	26,6	$AgAu^8$	88,04	11,96
$AgAu^4$	82,14	17,86	$AgAu^{12}$	91,7	8,3.

Die Resultate der Versuche des Hrn. Boussingault, die er mit dem amerikanischen, sowohl körnigem als auch krystallisirtem Golde aus den Gängen und Seifen, vornahm, bestätigten die Meinung, dafs in der Natur das Gold sich mit dem Silber in gewissen chemischen Proportionen verbinde. Hr. Rose untersuchte das Gold vom Ural und vermehrte seine Resultate mit den Untersuchungen desselben aus verschiedenen anderen Fundorten. Die Ergebnisse jener Untersuchungen kann man aus der beigefügten Tabelle ersehen:

Digitized by Google

Chemische Zusammensetzung nach der Theorie.		Gehalt in Procenten.			Specifisches Gewicht im natürlichen Zustande.
Gold.	Silber.	Gold.	Silber.	Kupfer u. Eisen.	
		Schabrowsky, unweit Katharinenburg (S) [1]			
		98,96	0,16	0,4	10,099
		Boruschinsky, unweit Nischne Tagilsk (S)			
		94,41	5,23	0,36	18,440
		Beresowsky (G)			
		93,78	5,94	0,12	
		Katharinenburg (S)			
		93,34	6,28	0,38	Krystall
		Beresowsky (G)			
		92,80	7,02	0,14	
		Perwo-Pawlowsk, bei Katharinenburg (S)			
		92,6	7,08	0,08	
		Zarewo-Nicolajewsky, unweit Miask (S)			
		92,47	7,27	0,26	
		Bucharisches Gold (S)			
		92,01	7,52	0,47	
		Beresowsky (G)			
		92,88	8,03	0,09	
		Boruschinsky (S)			
91,7	8,3	91,36	8,35	0,27	17,955
		Idem (S)			
		90,76	9,02		17,588
		Newianski'sches Hüttenwerk (G)			
88,04	11,96	88,65	10,64	0,44	
		Zarewo-Nicolajewsky, bei Miask (S)			
		89,35	10,65		17,484
		Alexandro-Andrejewsky, bei Miask (S)			
		87,40	12,07	0,09	17,402
		Goruschinsky, unweit Nischne Tagilsk (S)			
		87,31	12,12	0,32	
		Idem (S)			
		87,7	12,30		

1) Die eingeklammerten Buchstaben S und G bezeichnen die Art des Vorkommens, ob in *Seifenwerken* oder *Gängen*.

Digitized by Google

Chemische Zusammensetzung nach der Theorie.		Gehalt in Procenten.			Specifisches Gewicht im natürlichen Zustande.
Gold.	Silber.	Gold.	Silber.	Kupfer u. Eisen.	
Goruschinsky, unweit Nischne-Tagilsk (S)					
		87,17	12,41	0,28	
Petro-Pawlowsky, aus dem Bogoslowsky'schen Bezirk (S)					
		86,81	13,19	0,3	16,869
Füses in Siebenbürgen (S)					
84,91	15,29	84,89	14,68	0,17	
Boruschinsky, unweit Nischne Tagilsk (S)					
		83,85	16,15		17,061
Titiribi in Columbien (G)					
		76,41	23,12	0,03	
Siränowsky (G)					
		60,98	38,38	0,33	14,556
Veröspatak in Siebenbürgen (G)					
		60,49	38,74		

Hieraus ersieht man, dafs der Silbergehalt im Golde sehr unbeständig ist; denn vom Boruschinsky Golde bis zu dem aus Siebenbürgen, d. h. aus 12 verschiedenen Fundorten, ist der Unterschied der Quantität des Silbers um weniger denn ein Procent, was bei chemischen Proportionen nicht stattfinden könnte, indem dieser Unterschied dann sehr bedeutend wäre, wie man aus der 3. und 4. Rubrik ersehen kann. Wahrscheinlich hat Hr. Boussingault nur diejenigen Verbindungen beschrieben, die mit der Theorie übereinstimmen. Dafs sich aber in Columbien ein Gold findet, welches mit dem Silber in unbestimmten Proportionen verbunden ist, das bestätigt sich durch Hrn. Rose's Analysen des Goldes von Titiribi in Columbien, in welchem Hr. Boussingault folgende Verhältnisse fand: im ersten 74 Gold, 26 Silber, im zweiten 64,52 Gold, 35 Silber; die chemische Zusammensetzung aber nach der Theorie der erstern ist 73,4 Gold, 26,6 Silber, des letztern 64,78 Gold und 35,22 Sil-

Digitized by Google

ber; ein Unterschied, welcher in der Natur zulässig seyn kann. Einige der von Hrn. Rose untersuchten Goldkörner könnten zwar diesem Gesetze untergeordnet werden, doch der allmälige Uebergang von 5 bis zu 16 Procent zeigt, dafs die Meinung, als verbinde sich das Gold mit anderen Metallen, nur in bestimmten Proportionen ungegründet ist.

Das von Hrn. Rose untersuchte Gold war in nicht grofsen Geschieben, und nur eins, das unter No. 4 angegebene, krystallisirt, ohne Angabe der Form.

Da ich als Probirer im Katharinenburgischen Laboratorium angestellt bin, wo zwei Mal im Jahre das im ganzen Uralgebirge gewonnene Gold geschmolzen wird, so habe ich mehrere Goldkrystalle von den Katharinenburgischen Goldwäschereien untersucht. Die Versuche waren zweierlei Art, zuerst auf trocknem und dann auf nassem Wege.

Der Gang der Analyse, den ich wählte, war der des Hrn. Rose. Das Gold wurde zuerst in Salzsäure erwärmt, um die Eisenockertheile zu entfernen, nachher wurde es in dünne Streifen ausgestreckt und in Königswasser aufgelöst, wobei sich das Silber in Chlorsilber unänderte, welches aber die Form der Streifen behielt, bis es beim Umrühren mit einem Glasstäbchen in Pulver zerfiel. Das Auflösen geschah in einem Kolben; die Goldauflösung nebst dem Rückstande wurde in ein Glas gegossen, und daselbst mit Wasser und Salzsäure versetzt. In diesem Zustande blieb es 24 Stunden ruhig stehen. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, das Chlorsilber ausgewaschen, getrocknet, in einem Porcellantiegel geschmolzen und gewogen, wobei das Gewicht der Asche des Filtrums abgezogen wurde. Die Auflösung wurde in einer Porcellanschale bis zur Trockne abgedampft und alsdann wieder in Wasser aufgelöst, in ein Glasgefäfs gebracht, das Gold aus der Auflösung mit Oxalsäure niedergeschlagen, und das Ganze bei einer

Digitized by Google

Temperatur von 20° R. während einer Zeit von 48 Stunden der Ruhe ausgesetzt. Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde die Flüssigkeit ganz durchsichtig und zeigte keine Spuren von Gold, welches sich am Boden und den Wänden des Glases angesetzt hatte. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, das Gold ausgewaschen, getrocknet und abgewogen, wobei das Gewicht des Filtrums abgezogen wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abgedampft, der nachgebliebene Rückstand in einem Platintiegel ausgeglüht, wobei man ein Pulver erhielt, welches vor dem Löthrohre Spuren von Kupfer und Eisen nachwies. Diese Ordnung beobachtete ich bei der Analyse folgender Krystalle.

Rhomben-Dodecaëder mit verschiedenen Abänderungen.

1) Ein Krystall von 2,081 Gran Gewicht, dessen specifisches Gewicht im natürlichen Zustande 18,11 war, hatte aber, nachdem er ausgestreckt worden war, 18,399. Die ausgestreckten Streifen wurden in zwei Theile geschnitten; der Theil, der zur Analyse bestimmt war, an der Oberfläche gut abgefeilt, um die anhängenden Thon- und Eisenockertheile abzusondern, welches aber bei den folgenden Experimenten durch Erwärmung in Salzsäure ersetzt wurde. Die Resultate waren folgende:

Nach der Probe auf trocknem Wege.		Nach der Analyse.	
Gold	92,23	Gold	92,71
Silber	6,17	Silber	6,51
Legirung	1,6	Kupfer, Eisen u. Verlust	0,78.

2) Ein Krystall, dessen specifische Schwere im natürlichen Zustande 18,771, im ausgestreckten Zustande 18,892 war, enthielt:

Nach der Probe auf trocknem Wege.		Nach der Analyse.	
Gold	95,5	Gold	95,3
Silber	4	Silber	3,86
Legirung	0,5	Kupfer, Eisen u. Verlust	0,84.

Digitized by Google

3) Ein Krystall mit Quarz, dessen specifische Schwere im natürlichen Zustande 17,74, im ausgestreckten Zustande 18,35 war, enthielt:

Nach der Probe auf trocknem Wege.

Gold	91,21
Silber	8,03
Legirung	0,76

4) Ein Krystall von 0,725 Grm. Gewicht, der nachdem er geschmolzen war, 18,791 specifische Schwere zeigte, enthielt:

Nach der Probe auf trocknem Wege.		Nach der Analyse.	
Gold	95,81	Gold	95,83
Silber	3,58	Silber	4,34
Legirung	0,61	Kupfer, Eisen u. Verlust	0,33

Nachstehende wurden blofs mittelst der Quart-Probe untersucht; sie enthielten:

5)	Gold	93,75
	Silber	6,01
	Legirung	0,24
6)	Gold	94,09
	Silber	5,55
	Legirung	0,36
7)	Gold	93,66
	Silber	5,72
	Legirung	0,52
8)	Gold	93,54
	Silber	5,62
	Legirung	0,8.

Folgende zwei Analysen des Goldes konnten vermöge eines gröfseren Silbergehalts nicht nach der oben angegebenen Weise durchgeführt werden; deshalb wurde das Gold mit dem vierfachen Gewichte reinen Silbers zusammengeschmolzen und mit Salpetersäure behandelt.

Digitized by Google

Das erhaltene Gold war in ganz feinen Lamellen. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Silbergehalt derselben nach der gewöhnlichen Art ermittelt. Die nachgebliebene Flüssigkeit wurde nach der oben angegebenen Weise behandelt, wobei der erhaltene Rückstand vor dem Löthrohre dieselben Erscheinungen darbot.

9) Zwei zusammengewachsene Tetraëder von 0,986 Grm. Gewicht, deren specifische Schwere im ausgestreckten Zustande 16,03 war, zeigten:

Nach der Quart-Probe.		Nach der Analyse.	
Gold	79,69	Gold	79
Silber	19,47	Silber	20,34
Legirung	0,84	Kupfer, Eisen u. Verlust	0,66.

10) Electrum, eine aus octaëdrischen Krystallen bestehende Druse, wurde zusammengeschmolzen, die specifische Schwere betrug 15,627. Die Substanz enthielt:

Nach der Probe auf trocknem Wege.		Nach der Analyse.	
Gold	70,5	Gold	70,86
Silber	28,5	Silber	28,3
Legirung	1	Kupfer, Eisen u. Verlust	0,84.

Bei den Untersuchungen des krystallinischen Goldes ergaben sich dieselben Resultate, die Hr. Rose bei seinen Untersuchungen der Geschiebe des gediegenen Goldes vom Ural erhalten hatte, nämlich, dafs das Gold, welches sich in den Gängen und Seifenwerken befindet, sowohl im derben, als im krystallisirten Zustande mit dem Silber in unbestimmten Proportionen verbunden sey, und dafs beide Substanzen isomerisch sind.

Indem man aber die Resultate meiner Analysen näher in Betrachtung zieht, bietet sich noch folgender Umstand dar, nämlich, dafs die Krystalle des Rhomben-Dodecaëders viel mehr Gold enthalten, als die Krystalle des Tetraëders und Octaëders, und dafs unter diesen

Digitized by Google

letzten das Octaëder ärmer an Gold als das Tetraëder ist. Wahrscheinlich ist nicht ein blofser Zufall die Ursache des gröfseren Goldgehalts des Dodecaëders, da kein einziges Dodecaëder weniger als 91 Procent nachwies. Weshalb gaben denn die zwei anderen Krystalle einen minderen Goldgehalt an, und eigentlich nur die, die eine andere Form haben? Ob nicht irgend eine bestimmte Gränze des Gold- und Silbergehalts existirt, bei welcher die Krystalle eine bestimmte Form annehmen? Doch kann übrigens ein Rhomben-Dodecaëder allein nicht mit Bestimmtheit zu solch einem Schlusse führen, und leider hatte ich von tetraëdrischen und octraëdrischen Krystallen, da diese Form in den Beresow'schen Gruben selten vorkommt, nichts mehr, um mich vollkommen überzeugen zu können. Doch ist es wahrscheinlich, dafs der verschiedene Gold- und Silbergehalt der Krystalle einen Einfluſs auf deren Formen haben mufs. Ich werde daher keine Gelegenheit versäumen dieses näher zu erforschen, wenn ich mehrere verschiedenartige Krystalle von gediegenem Golde zu meiner Verfügung erhalten werde.

Digitized by Google

XIV. *Ueber das Antimonoxyd;* *von Adolph Rose.*

Zur Darstellung eines reinen Antimonoxyds schreibt man in den meisten Lehrbüchern vor, fein gepulvertes metallisches Antimon mit verdünnter Salpetersäure so lange bei mäfsiger Hitze zu behandeln, bis dasselbe in ein weifsliches Pulver verwandelt ist, dem man durch Digeriren und Auswaschen mit heifsem Wasser, oder besser durch Behandeln mit kohlensaurem Natron und Aussüfsen mit heifsem Wasser alle Salpetersäure entzieht. Die neue preufsische Pharmacopoe [1]) schreibt zur Bereitung des Antimonoxyds (von ihr *Stibium oxydatum griseum* genannt, da es mit vielem metallischen Antimon verunreinigt und dadurch grau gefärbt ist) vor, 4 Unzen geschlämmtes metallisches Antimon mit 8 Unzen Salpetersäure, die vorher mit 32 Unzen destillirten Wassers verdünnt sind, während zwei Stunden, oder so lange, bis die Entwicklung von salpetrichter Säure aufhört, bei 55° bis 60° R. zu digeriren, das erhaltene Pulver mit Wasser auszusüfsen, dann mit Wasser, in dem eine halbe Unze kohlensauren Natrons aufgelöst ist, zu kochen und gut auszusüfsen. Nach der Vorschrift der Pharmacopoe erhält man aber stets ein sehr mit metallischem Antimon verunreinigtes Oxyd, da nicht genug Salpetersäure vorgeschrieben ist, um das Metall vollständig zu oxydiren, wie die später anzuführenden Versuche zeigen werden.

Durch Behandlung des metallischen Antimons mit Salpetersäure erhält man ein sehr verschiedenes Präparat, je nachdem man viel oder wenig, eine starke oder

1) *Pharmacopoea Borussica*, 1829, *p.* 232.

Digitized by Google

schwache Salpetersäure anwendet, indem einerseits das Antimonoxyd mit metallischem Antimon, andererseits mit einer höheren Oxydationsstufe dieses Metalles verunreinigt ist; und es ist schon von verschiedenen Chemikern bemerkt worden, dafs das auf diese Weise erhaltene Antimonoxyd theils gar nicht, theils sehr schwer oder unvollständig schmilzt. Hr. Bourson [1]) will sogar gefunden haben, dafs durch Zink aus Chlorantimon gefälltes Antimon durch Behandlung mit Salpetersäure, gleich, ob mit concentrirter oder verdünnter, nicht zu Antimonoxyd, sondern vollständig zu Antimonsäure oxydirt werde, ein Resultat, das ich indessen nicht habe erhalten können.

So leicht es nun ist, zu untersuchen, ob im Antimonoxyd metallisches Antimon enthalten ist, da man es nur in verdünnter Salzsäure aufzulösen braucht, wobei das Antimonmetall ungelöst zurückbleibt, so unzuverlässig sind die Methoden, die höheren Oxydationsstufen in demselben aufzufinden. Man schreibt gewöhnlich vor [2]), das Antimonoxyd in Essigsäure oder verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, in der die höheren Oxydationsstufen des Antimons ungelöst zurückbleiben, oder beim Auflösen in der Wärme beim Erkalten pulverförmig sich ausscheiden sollen. Diese Methode ist aber sehr unzuverlässig, und lassen kleine Quantitäten sich dadurch gar nicht erkennen.

Es schien mir daher nicht uninteressant, folgende Methode mitzutheilen, nach welcher ich auf verschiedene Weise dargestelltes Antimonoxyd auf höhere Oxydationsstufen untersucht habe. Sie gründet sich auf die bekannte Thatsache, dafs Antimonoxyd mit Schwefelantimon ohne Entwicklung von schwefelichter Säure zu *Vitrum Antimonii* zusammenschmelzen, während die höheren Oxydationsstufen des Antimons, wenn sie mit Schwe-

1) *Annales de chimie et de physique, T. LXX p.* 110.

2) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 456.

Digitized by Google

felantimon ($\dot{S}b+3S$) zusammengeschmolzen werden, zu Antimonoxyd reducirt werden, und so unter Entwicklung von schweflichter Säure mit dem unzersetzten Schwefelantimon ebenfalls zu *Vitrum Antimonii* zusammenschmelzen. Ich mischte 15 Theile des fraglichen Oxyds mit 35 Theilen Schwefelantimon, das Verhältnifs, in dem beide im Rothspiefsglanzerz ($\dot{S}b+2\dddot{S}b$) enthalten sind, sorgfältig mit einander, und that das Gemenge in eine Glasröhre, die auf der einen Seite durch ein Chlorcalciumrohr mit einer Entwicklungsflasche, auf der andern mit einer rechtwinklicht gebogenen Glasröhre verbunden war, die in ein kleines Glas mit verdünnter Aetzammoniak-Flüssigkeit mündete. Während des Schmelzens und etwas vor demselben wurde Kohlensäure, die aus Marmor durch Salpetersäure entwickelt wurde, über das Gemenge geleitet, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern. Dieses Verhältnifs habe ich bei allen Reactionsversuchen angewandt; es wurden nämlich immer 15 Gran des fraglichen Oxyds mit 35 Gran Schwefelantimon innig mit einander gemengt und dann zusammengeschmolzen.

Es bildeten sich, so wie das Gemenge erhitzt wurde, über der Ammoniakflüssigkeit starke weifse Nebel, die aber nicht von entweichender schweflichter Säure herrührten, sondern von sich verflüchtigendem Schwefelantimon, das bekanntlich nicht ganz feuerbeständig ist, und sich in einer fremden Atmosphäre leichter zu verflüchtigen scheint. So wie das Schwefelantimon mit dem Antimonoxyd zusammengeschmolzen war, wurde das Erhitzen unterbrochen, und die Ammoniakflüssigkeit auf folgende Weise untersucht.

Zu einem Theil der Flüssigkeit setzte ich Chlorwasserstoffsäure, und darauf klares Schwefelwasserstoffwasser, wo durch die milchichte Trübung von sich ausscheidendem Schwefel die schweflichte Säure angezeigt wurde.

Digitized by Google

Zu einem anderen Theil fügte ich verdünnte, von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs freie Schwefelsäure und dann eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu, die bei Gegenwart von schweflichter Säure sogleich entfärbt wurde. Zu anderen Theilen der Ammoniakflüssigkeit fügte ich theils eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure, theils Chlorwasserstoffsäure und dann Krystalle von Zinnchlorür hinzu, wodurch bei Gegenwart von schweflichter Säure eine braune Färbung entsteht; doch gab mir letzteres Reagenz nie so scharfe Resultate, und kleine Spuren von schweflichter Säure zeigte es nicht mit solcher Bestimmtheit an als Schwefelwasserstoffwasser und die verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali. Das übermangansaure Kali giebt vielleicht die kleinste Spur an, doch ist es natürlich nur dann als Reagenz auf schweflichte Säure zu gebrauchen, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs keine andere reducirende Substanzen zugegen sind.

Ich überzeugte mich nun vorher, dafs reines Antimonoxyd, auf die oben beschriebene Weise mit Schwefelantimon zusammengeschmolzen, nicht die geringste Spur von schweflichter Säure gab, während die höheren Oxydationsstufen des Antimons bei derselben Behandlung beträchtliche Mengen derselben entwickelten. Um mich von der Empfindlichkeit der Probe zu überzeugen, fügte ich einer Mengung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, nach obigem Verhältnifs, so viel antimonichte Säure hinzu, dafs $1\frac{1}{2}$ Proc. derselben im Antimonoxyd enthalten war, wobei nach dem Schmelzen Schwefelwasserstoffwasser und übermangansaures Kali unzweideutig die entstandene schweflichte Säure anzeigten. Nachdem ich mich so von der Empfindlichkeit der Probe überzeugt hatte, untersuchte ich auf verschiedene Weise dargestelltes Antimonoxyd auf höhere Oxydationsstufen.

Zwei Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon wurden, wie es die preufsische Pharmacopoe vor-

Digitized by Google

schreibt, mit einer halben Unze reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, die mit 2 Unzen destillirten Wassers verdünnt war, im Kolben mehrere Stunden gelinde gekocht, dann filtrirt, mit kohlensaurem Natron behandelt und gut ausgesüfst, wodurch ich ein grauweifses Pulver, das getrocknet fast weifs erschien, erhielt. Beim Anrühren mit Wasser wurde es wieder grau, und es hinterliefs beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure eine bedeutende Menge metallisches Antimon. Ich nahm darauf die doppelte Menge Salpetersäure, nämlich auf 2 Drachmen metallischen Antimons eine Unze Salpetersäure, und dieselbe Menge Wasser, und verfuhr auf gleiche Weise, wo ich dann beim Trocknen ein weifses Pulver erhielt, dafs sich freilich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflöste, jedoch war die Menge des ungelöst bleibenden metallischen Antimons weit geringer. Beide so erhaltene Antimonoxyde schmolzen ohne Entwicklung von schweflichter Säure mit Schwefelantimon zusammen. Es konnte aber hier die Probe nicht entscheidend seyn, da metallisches Antimon zugegen war, und, wie ich mich überzeugt habe, metallisches Antimon, Schwefelantimon und wenig antimonichte Säure ohne Entwicklung von schweflichter Säure zusammenschmelzen, indem das metallische Antimon auf Kosten der antimonichten Säure in Oxyd verwandelt wird. Ich suchte nun das metallische Antimon von den Oxyden durch Schlämmen zu trennen, was sich, freilich mit grofsem Verlust von letzterem, ziemlich vollständig bewerkstelligen läfst. Ich fand jetzt aber nur in dem Oxyde, zu dessen Bereitung die gröfsere Menge von Salpetersäure angewandt worden war, durch Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon, eine ganz kleine Spur von einer höheren Oxydationsstufe des Antimons.

Ich behandelte nun 2 Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon theils mit einer halben Unze, theils mit einer Unze Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht ohne Zusatz von Wasser, und befreite das erhaltene Oxyd

Digitized by Google

durch kohlensaures Natron und Aussüfsen mit heifsem Wasser von den salpetersauren Salzen. Beide Oxyde enthielten metallisches Antimon, nur in ungleicher Menge, als aber dieses durch sorgfältiges Schlämmen von ihnen getrennt war, konnte freilich in dem, zu dessen Bereitung die geringere Menge von Salpetersäure angewandt war, keine höhere Oxydationsstufe des Antimons nachgewiesen werden, in dem andern konnte man sie aber bei weitem deutlicher bemerken, als in dem früheren Fall, wo zur Bereitung des Oxyds freilich dieselbe Menge von Salpetersäure angewandt, dieselbe aber vorher mit Wasser verdünnt worden war.

Ich kochte nun 2 Drachmen fein gepulvertes metallisches Antimon mit 2 Unzen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, die vorher mit Wasser verdünnt worden war, wodurch ich, nachdem alle Salpetersäure durch Behandeln mit kohlensaurem Natron und Aussüfsen mit heifsem Wasser entfernt worden war, ein weifses Pulver erhielt, das sich in Chlorwasserstoffsäure vollständig löste, also kein metallisches Antimon enthielt. Beim Schmelzen desselben mit Schwefelantimon erhielt ich eine Ammoniakflüssigkeit, in der eine bedeutende Menge von schwefllichter Säure durch die oben angeführten Reagentien nachgewiesen werden konnte, es war also das Antimonoxyd mit einer grofsen Menge einer höheren Oxydationsstufe verunreinigt. Ich mufs hier noch erwähnen, dafs alle Antimonoxyde, zu deren Bereitung Salpetersäure angewandt wurde, stets auf einen Gehalt derselben durch Hinzufügung von reiner Schwefelsäure und der Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul untersucht wurden, und nur dann erst zum Versuch angewandt wurden, wenn sie hierdurch frei von jeder Spur von Salpetersäure erkannt wurden.

Das durch Glühen des metallischen Antimons in einem Tiegel nach Liebig's Methode dargestellte Antimonoxyd, das, wie mir schon früher aufgefallen war,

Digitized by Google

nicht so leicht schmolz, entwickelte, auf dieselbe Weise mit Schwefelantimon geschmolzen, viel schweflichte Säure, es enthält also antimonichte Säure; denn diese ist es, die sich hier nur bilden kann, und die wahrscheinlich dadurch entsteht, dafs das sich an die Wände absetzende Antimonoxyd bei der hohen Temperatur theilweis auf Kosten der atmosphärischen Luft höher oxydirt wird.

Das beim Ausschmelzen des Schwefelantimons aus den Erzen sich in schönen Krystallen bildende Antimonoxyd erwiefs sich, wenn die Krystalle ausgesucht und vom anhängenden Pulver sorgfältig gereinigt wurden, beim Schmelzen mit Schwefelantimon frei von jeder höheren Oxydationsstufe, wurden sie aber nicht vom Pulver befreit, so entwickelte sich eine beträchtliche Menge von schwefelichter Säure.

Das in der Natur vorkommende Weifsspiefsglanzerz erwiefs sich beim Schmelzen mit Schwefelantimon als vollkommen reines Antimonoxyd, es schmolz aber auch wie reines Antimonoxyd sehr leicht, und verflüchtigte sich vollkommen beim Ausschlufs der Luft.

Den Antimonocker habe ich auf diese Weise nicht untersucht, da er stets Eisenoxyd enthält, und deshalb beim Schmelzen mit Schwefelantimon schweflichte Säure entwickeln mufs. Denn schmilzt man Schwefelantimon mit Eisenoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure zusammen, so bildet sich das dem Oxydul analog zusammengesetzte Schwefeleisen und Antimonoxyd, das mit dem unzersetzten Schwefelantimon zusammenschmilzt; behandelt man die geschmolzene Masse in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure, so wird unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Schwefeleisen aufgelöst, und in der Auflösung verhält sich das Eisen gegen Kaliumeisencyanür und -cyanid wie eine Eisenoxydulauflösung. Kocht man dagegen die geschmolzene Masse lange mit Weinstein, so erhält man in der abfiltrirten Flüssigkeit Krystalle von Brechweinstein.

Digitized by Google

Das aus Algarothpulver durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Auswaschen mit heifsem Wasser dargestellte Antimonoxyd entwickelt beim Zusammenschmelzen mit Schwefelantimon auch nicht die geringste Spur von schweflichter Säure, und ist dieselbe in der Ammoniakflüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali nachzuweisen.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs durch Behandlung des metallischen Antimons mit verdünnter Salpetersäure kein reines Antimonoxyd darzustellen ist; denn je nach der Menge der Salpetersäure erhält man ein mit metallischem Antimon oder mit einer höheren Oxydationsstufe desselben verunreinigtes Antimonoxyd; und ist das nach der preufsischen Pharmacopoe bereitete Oxyd stets mit metallischem Antimon verunreinigt, da die vorgeschriebene Menge der Salpetersäure um die Hälfte zu gering ist. Auch das nach Liebig's Methode durch Erhitzen des Antimons bereitete Antimonoxyd enthält stets gröfsere oder geringere Mengen von antimonichter Säure.

Die beste Bereitungsart, sich ein reines Antimonoxyd zu verschaffen, ist also die, dafs man 1 Theil fein gepulvertes reines Schwefelantimon in $3\frac{1}{2}$ Th. rauchender Chlorwasserstoffsäure in einer Retorte auflöst und die klare Auflösung der Destillation unterwirft. Das zuerst übergehende Destillat stellt man bei Seite, da es fast reine Chlorwasserstoffsäure ist, und man fängt das Destillat besonders auf, sobald die übergehende Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser milchicht wird. Wenn bei mäfsiger Hitze nichts mehr übergeht, unterbricht man die Destillation, verdünnt das Destillat mit Wasser und zersetzt das ausgeschiedene Algarothpulver durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Durch Auswaschen befreit man das Antimonoxyd von den Natronsalzen.

Nur das reine Antimonoxyd und das metallisches Antimon enthaltende Oxyd schmelzen leicht, durch einen

Digitized by Google

kleinen Zusatz von antimonichter Säure wird es schon schwerer schmelzbar, und bei einem gröfseren Zusatz derselben (ungefähr 30 Proc.) kann es auf der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Die Oxyde, die durch Schmelzen des Metalls oder durch Behandlung desselben mit einem gröfseren Zusatz von Salpetersäure bereitet worden sind, schmelzen theils schwer, theils gar nicht mehr; doch selbst im letzteren Fall sieht man deutlich, dafs sich ein Theil des Antimonoxyds verflüchtigt.

Bourson behauptet, wie oben angeführt worden ist, dafs namentlich das durch Zink aus Chlorantimon gefällte Antimon durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure vollständig in Antimonsäure verwandelt werde, dieſs habe ich aber nicht bestätigt gefunden, und habe ich mit durch Zink gefälltem Antimon dieselben Resultate wie mit gepulvertem erhalten, nur ist die Einwirkung der Säure etwas stürmischer. Selbst bei grofsem Ueberschufs von Salpetersäure, die natürlich nicht zu concentrirt angewendet werden mufs, erhielt ich noch stets ein Oxyd, das beim Kochen mit Weinstein Brechweinstein gab. Bourson's Angabe erschien schon deshalb verdächtig, weil, in früheren Zeiten freilich häufiger als jetzt, aus dem so erhaltenen Oxyde Brechweinstein dargestellt worden ist, und die höheren Oxydationsstufen des Antimons keine krystallisirbare Verbindungen mit dem Weinstein geben. Ich habe jedesmal aus einem Theil des Antimonoxyds, ehe ich es mit Schwefelantimon zusammenschmolz, Brechweinstein dargestellt, und so mich überzeugt, dafs durch blofse Behandlung des fein zertheilten metallischen Antimons mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 sp. Gw., ohne Abdampfen zur Trocknifs, es nicht möglich ist, das Antimonmetall ganz in antimonichte Säure zu verwandeln; ich erhielt immer nur ein stark mit einer höheren Oxydationsstufe, wahrscheinlich mit antimonichter Säure, verunreinigtes Antimonoxyd.

Digitized by Google

Kocht man Antimonsäurehydrat oder wasserfreie Antimonsäure anhaltend mit Weinstein, so löst derselbe von ersterem mehr auf als von letzterer; in beiden Fällen erhält man aber eine trübe durch's Filtrum gehende Flüssigkeit, die Aehnlichkeit mit einer verdünnten Stärkeauflösung hat, und zu einer trüben gummiartigen Masse eintrocknet. Geglühte antimonichte Säure löst sich, wie die geglühte Antimonsäure, nur sehr schwierig und wenig beim Kochen mit Weinstein auf, dagegen löst sich das Hydrat derselben weit leichter auf, und trocknet in beiden Fällen die klar durch's Filtrum gehende Flüssigkeit zu einer gummiartigen, durchaus nicht krystallinischen Masse ein, wie dieſs H. Rose [1]) früher bemerkt hat.

Ich habe reines Antimonoxyd theils mit dem Hydrat der antimonichten Säure, theils mit dem der Antimonsäure gemengt und mit Weinstein anhaltend gekocht, wodurch ich durch das Filtriren im ersten Fall eine klare, im zweiten Fall eine milchichte Flüssigkeit erhielt, aus der sich der gebildete Brechweinstein in schönen Krystallen ausschied, während die Mutterlauge zu einer schwach gummiartigen Masse eintrocknete. Da nun alle die Antimonoxyde, die durch Schmelzen mit Schwefelantimon durch Entwicklung von schweflichter Säure den Gehalt von einer höheren Oxydationsstufe anzeigten, mit Weinstein gekocht klare Flüssigkeit gaben, deren Mutterlauge, nachdem sich aller Brechweinstein ausgeschieden hatte, zu einer mehr oder minder unkrystallinischen Masse eintrocknete, so ist dieſs wohl ein Beweis, daſs das mit Salpetersäure bereitete Antimonoxyd mit antimonichter Säure, und nicht mit Antimonsäure, wie sich dieſs auch wohl vermuthen lieſs, verunreinigt ist. Durch Erhitzen des Oxydes in einer engen Röhre läſst sich dieſs nicht gut sehen, da in keinem Fall Sauerstoff entweichen kann, indem das Antimonoxyd dabei auf Kosten der Antimonsäure in antimonichte Säure verwandelt wird, und würde

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 339.

Digitized by Google

nur dann Sauerstoff entweichen, wenn die Menge der Antimonsäure gröfser als die des Antimonoxyds wäre. Ich habe beim Erhitzen des durch die gröfste Menge von Salpetersäure dargestellten Antimonoxyds kein Entweichen von Sauerstoff bemerken können, wie diefs zu erwarten war.

Auch spricht die Farbe des bei den Reactionen erhaltenen *Vitrum antimonii* dafür, dafs antimonichte Säure darin enthalten ist, da das *Vitrum antimonii*, das durch Zusammenschmelzen des Antimonoxyds, bei dessen Bereitung die gröfste Menge von Salpetersäure angewandt war, mit Schwefelantimon entstand, beim Pulvern hätte röther seyn müssen, wäre Antimonsäure im Oxyde enthalten gewesen.

Zur Bereitung des Brechweinsteins, des wichtigsten aller Antimonpräparate, ist es gleich, ob das Antimonoxyd antimonichte Säure enthält, da diese mit dem Weinstein ein nicht krystallisirendes Salz bildet; auch wird derselbe jetzt wohl nie mehr aus dem Antimonoxyd, sondern wohl allgemein nach der von Hrn. Wittstock verbesserten Vorschrift der englischen Pharmacopoe aus schwefelsaurem Antimonoxyd bereitet.

In den Doppelsalzen, die die Oxydationsstufen des Antimons mit andern Basen und organischen Säuren bilden, braucht man nur dieselben durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen, das gefällte Oxyd mit kohlensaurem Natron und dann mit Wasser gut auszusüfsen, und nach dem Trocknen auf die beschriebene Weise mit Schwefelantimon zusammenzuschmelzen, um durch die Entwicklung von schweflichter Säure zu sehen, ob Antimonoxyd oder eine höhere Oxydationsstufe des Antimons in denselben enthalten war.

Digitized by Google

XV. *Niederfall eines Meteorsteins* [1]; *von C. G. Weimann, Apotheker in Grünberg.*

Auf dem Terrain des zu den Lessener Gütern, Grünberger Kreises in Schlesien, gehörigen Gutes Seifersholz ist am 22. März d. J. ein Meteorstein niedergefallen.

Der besonderen Güte des die amtliche Untersuchung hierbei leitenden Königl. Kreis-Landraths, Hrn. Prinzen Friedrich von Schönaich-Carolath Durchlaucht, verdanke ich die Mittheilung nachstehender zu Protokoll genommener, zur Veröffentlichung verstatteten Angaben, die ich hier fast wörtlich wiedergebe. Sie sind daher officiell.

Am Montage, den 22. März d. J., war ein Einwohner aus Heinrichau mit zehn Mann unweit des sogenannten Schobenhauses hinter dem Meil-Eisen-Kruge, 800 Schritt nördlich von der Berliner Chaussee, beschäftigt Reifsig zu binden, als sie Nachmittags, ungefähr halb vier Uhr, drei starke Donnerschläge, gleich Kanonenschüssen, hörten, ungeachtet nur bei sonst ganz heiterem Himmel und warmen Sonnenschein eine kleine weifse Wolke im Scheitelpunkt sichtbar war; es erhob sich hiernach unmittelbar ein starkes Sausen in der Luft, das von Abend herzukommen schien, jemehr es sich näherte, immer stärker wurde, und zuletzt sich in einen Klang, gleich dem einer Orgel, hoch und niedrig veränderte, welcher ungefähr 5 Minuten anhalten konnte. Der Klang, jemehr er sich der Erde näherte, nahm wieder den Ton des Sausens an, und hierauf hörten die erwähnten Arbeiter einen schweren Körper, gleich wie wenn man ei-

1) Eine vorläufige Nachricht von diesem Ereignisse wurde schon im vorigen Bande dieser Annalen, S. 495, gegeben. *P.*

Digitized by Google

nen Stein auf die Erde wirft, auffallen. Sie gingen der Richtung nach, wo sie glaubten, dafs der Ton herkäme, und einer derselben bemerkte in einer Entfernung von 100 bis 150 Schritt die Erde in dieser Richtung, von wo der Ton hergekommen, aufgelockert, und grub mit einem Stück Holz nach, weil er fürchtete, der Stein, den er aus der Luft an dieser Stelle herunter gefallen glaubte, könne heifs seyn, weshalb er Anstand nahm, den Stein, der sich durch das Einstofsen des Holzes in das Loch fühlen liefs, sogleich anzugreifen. Endlich brachte er ihn in Gemeinschaft eines anderen aus der Erde, in welche er ungefähr einen halben Fufs tief hineingeschlagen war, wie diefs die frisch aufgeworfene Erde anerkennen liefs. Der Stein war aber ganz kalt. Er wurde später dem Königl. Kreis-Landrathe behändigt, und ist von demselben der Königl. Hochlöbl. Regierung zu Liegnitz nebst begleitenden Berichten übersandt worden. Der Fundort ist ein 20 bis 30 Jahr altes Kiefergehege auf Seifersholzer Terrain; die Beschaffenheit der Vertiefung, wo der Stein aufgefunden, zeigte, dafs sie durch einen senkrecht fallenden Körper entstanden seyn müsse.

Die diefs Phänomen begleitenden Erscheinungen sind jedoch nicht allein an dem bezeichneten Orte, sondern nach den darüber erhaltenen Nachrichten in einem ziemlich weiten Umkreise beobachtet worden; auch ist das kanonendonnerähnliche Rollen nicht allein von Personen, die im Freien waren, sondern selbst von vielen in der Stube eine Beschäftigung treibenden gehört worden: in Sagan, Züllichau, Neusalz, Schlawe und vielen Dörfern des Kreises ist es wahrgenommen worden. Eine Feuererscheinung ist von den angeführten Arbeitern nicht bemerkt worden, doch will man eine solche in Sagan und einem nahen Dorfe von hier (Heinersdorf) gesehen haben. Bemerkenswerth ist es, dafs alle Aussagen sich dahin vereinigen, dafs das Getöse vom Gewitterdonner wesentlich verschieden gewesen sey. Die Luft war hier

Digitized by Google

am genannten Tage rein und mild, Luftströmung aus Südwest, Temperatur +10° R.; eine Temperaturveränderung ist nach dem Phänomen nicht bemerkt worden.

Der aufgefundene Stein ist das Fragment eines gröfseren, er hat eine unregelmäfsig längliche Form, und ähnelt am meisten einer 4seitigen Pyramide mit einem Auswuchs auf der einen Seite; drei Seiten hievon stellen Bruchflächen dar, die wahrscheinlich durch das Zerspringen des Steins in der Luft entstanden sind, die vierte Seite und Basis zeigt jene derartigen Aërolithen eigenthümliche schwarze dünne Schale oder Ueberzug, welcher auch hier mit mehreren flachen und einigen tieferen Eindrücken versehen ist. Mit diesem Ueberzug ist der Stein vor dem Zerspringen unfehlbar ganz umkleidet gewesen. Da das Fragment nicht der Kugelform angehört, so läfst sich auf die ursprüngliche Gröfse kein Schluſs ziehen. Beim Auffinden des Steins war ein Stück davon losgeschlagen worden, wodurch eine Bruchfläche entstanden war, die von den anderen, durch das wahrscheinliche Zerspringen veranlafsten, sich durch ein frischeres Ansehen wesentlich unterscheidet. Diese frischere Bruchfläche besitzt eine erdig-bleigraue Farbe, unebenen, körnigen, matten Bruch mit vielen metallischen, theilweis krystallinischen Körnern, davon einige bedeutend gröfser sind und gelblichen Metallglanz zeigen. Durch eine Lupe erscheint diefs natürlich viel deutlicher. Eben so zeigt sich Metallglanz beim Ritzen mit einem Messer. Ein Stahl brachte Funken hervor. Die anderen Bruchflächen, die der Stein beim Auffinden bereits besafs, zeigen nicht die oben angegebene rein bleigraue, sondern eine dunklere, mehr bräunlichgraue Farbe.

Das Gewicht des gröfseren Steinstücks betrug:

30 Unzen 2 Drachmen und 2 Scrupel,

das des kleineren:

6 Unzen und anderthalb Drachmen.

Wenige kleine Splitterchen behandelte ich in einem

Digitized by Google

Cylinder unter Erwärmung mit Salpetersäure; es erfolgte lebhafte Einwirkung und Entwicklung von salpetrigsaurem Gase, ein Beweis, dafs ein Metall und kein Oxyd in Auflösung begriffen sey. Es ist diefs um so bemerkenswerther als tellurisches Eisen nicht regulinisch vorkommt, dessen Vorkommen wenigstens noch nicht mit Gewifsheit erwiesen ist. Kieselerde blieb im Rückstande. Die abgegossene, mit Ammoniak ziemlich neutral gemachte Flüssigkeit gab mit Kaliumeisencyanür einen sehr reichlichen blauen Niederschlag. Bei einem zweiten Versuch entfernte ich das Eisen durch Ammoniak, und versetzte die abfiltrirte Flüssigkeit zur Abscheidung von Nikkel mit Aetzkali; allein die wenigen sich ausscheidenden Flocken wage ich nicht für Nickeloxyd zu erklären, da ihnen die apfelgrüne Farbe fehlte. Oxalsaures Ammoniak gab Kalk zu erkennen.

Fafst man das Ganze zusammen, nämlich die Erscheinungen, die dem Fallen und Auffinden des Steins vorangingen; die äufsere Beschaffenheit, besonders die schwarze dünne, mit grubenförmigen Vertiefungen versehene Schale desselben, welche auf einen früher weichen, Eindrücken zugänglichen Zustand des Ganzen schliefsen läfst; den Umstand, dafs dieser schwarze, mit grubenförmigen Vertiefungen versehene Ueberzug allen derartigen Aërolithen eigenthümlich ist; ferner das bedeutende specifische Gewicht desselben und der nachgewiesene grofse Eisengehalt, so läfst sich mit höchster Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs der aufgefundene Stein ein wirklicher Meteorstein sey.

Hr. Prof. Dr. Goeppert in Breslau, der den Stein zu besichtigen Gelegenheit hatte, und der kurze Zeit hierauf die Chladni'sche Sammlung in Berlin sah, schrieb mir unterm 2. d. M., dafs der fragliche Stein nicht nur in der Art des Fallens, sondern auch rücksichtlich seiner äufseren physikalischen Beschaffenheit die gröfste Aehnlichkeit mit den von Stannern zeige; wie er bei Betrach-

Digitized by Google

tung der berühmten Chladni'schen Sammlung, die in dem Mineraliencabinet der dortigen Universität aufbewahrt wird, zu sehen Gelegenheit hatte. Man bemerkt hier wie dort dieselbe schwarze, Schmelzung verrathende Oberfläche, das metallisch glänzende Innere, vermischt mit erdigen Punkten von graulichweifser Farbe. Auch die in denselben Sammlungen befindlichen Steine von den Steinfällen zu Dorominsk (d. 5. März 1805), Eggenfelde (d. 13. Dec. 1803), Lucé (d. 13. Sept. 1768), L'aigle d. 26. April 1803), Mauerkirchen (d. 20. Nov. 1768) sind dem unsrigen verwandt.

Das Aprilheft der schlesischen Provincialblätter enthält, S. 352 u. folg., nachdem über den Fall des Steines, mit obigem übereinstimmend, berichtet worden, wörtlich Folgendes, was ich zur Vervollständigung des Ganzen beifüge.

»Das Gutachten eines bewährten Sachkenners, des Prof. Dr. Glocker in Breslau, stellte sich bei der Besichtigung des Steines in Folgendem fest. Der am 22. Mai d. J. unmittelbar nach einem vorangegangenen donnerähnlichen Getöse und Sausen in der Luft, bei Seifersholz in frisch aufgeworfener Erde gefundene Stein ist ein *wahrer* Meteorstein, und trägt alle Kennzeichen eines solchen in ausgezeichnetem Grade an sich. Im frischen Bruchansehen hat er besonders eine täuschende Aehnlichkeit mit den im Jahr 1808 bei Stannern im südwestlichen Mähren herabgefallenen Meteorsteinen, und enthält auch, wie diese, Einmengungen von Magnetkies, welche aufserdem nur noch von dem Meteorstein von Juvenas mit Sicherheit bekannt sind. Die Grundmasse ist, wie bei den Steinen von Stannern, höchst feinkörnig und undeutlich; ein lichte blaulichgrauer Gemengtheil, welcher vorherrschend ist, und ein schmutzig gelblichweifser, welcher wie eingesprengt erscheint, sind unter der Lupe wohl unterscheidbar, wenn auch stellenweise zusammenfliefsend, daher der Bruch im Ganzen ein

Digitized by Google

ein lichte blaulichgraues, schwach gesprenkeltes Ansehen hat. Augit- und Labrador- oder Feldspaththeilchen sind nicht mit Sicherheit erkennbar; doch scheint der graue Gemengtheil aufgelöster Augit zu seyn, und die sehr kleinen weifsen eingewachsenen Körner, welche zum Theil eine vollkommen kugliche Form besitzen, erinnern an Leucitkryställchen. Ein Unterschied zwischen dem Meteorstein von Seifersholz und den Steinen von Stannern besteht darin, dafs diese klein oder nur stellenweis höchst fein eingesprengtes, kaum bemerkbares metallisches Eisen (Meteoreisen) enthalten, während dagegen der erstere aufserordentlich reich daran ist. Kleinere und gröfsere, zum Theil zackig hervorragende, vollkommen geschmeidige Eisentheilchen bis zu zwei Linien im Durchmesser sind demselben in so grofser Menge eingemengt, dafs die Bruchfläche an den meisten Stellen (denn die Einmengung ist nicht überall gleich reichlich) voll stahlgrauer, metallisch glänzender, kleiner Parthieen und Punkte erscheint. An der äufseren Oberfläche des Steins sind diese Eisentheilchen schwärzlich angelaufen, aber an ihrer Geschmeidigkeit und dem starken Metallglanze beim Ritzen sogleich zu erkennen. Die eingewachsenen Parthieen von Magnetkies sind dagegen viel sparsamer, aber gröfser als die Eisentheilchen; sie erscheinen im Bruche theils sehr feinkörnig, theils von ausgezeichnet einfach-blättriger Structur. Wegen des starken Metallgehaltes zeigt der Seifersholzer Aërolith auch ein beträchtlich gröfseres Gewicht als die Meteorsteine von Stannern, wiewohl die Grundmasse selbst als solche, ohne die Eisentheilchen, die sich aber nicht vollkommen davon trennen lassen, bei ihrer fast gänzlichen Uebereinstimmung mit den Steinen von Stannern, gewifs kein gröfseres spec. Gewicht besitzt, als die letzteren (nämlich ungefähr =3,1 bis 3,2). Ein kleiner Unterschied zwischen beiderlei Meteorsteinen liegt endlich noch darin, dafs der schlesische Meteorit nur einen sehr schwachen,

Digitized by Google

wenig glänzenden oder blofs schimmernden, unrein graulichschwarzen, durch hervorragende zackige Eisentheilchen unebenen Ueberzug mit nur sehr geringen undeutlichen Spuren von erhabenen Linien darbietet, da hingegen die Meteorsteine von Stannern mit einer deutlichen, von der übrigen Masse scharf getrennten Rinde bedeckt sind, welche sich durch eine reinere und intensivere Schwärze, sehr lebhaften Fettglanz und ein deutlich ausgedrücktes regelmäfsiges Geäder auszeichnet.

Der in Rede stehende Meteorsteinfall ist um so mehr zu beachten, da Erscheinungen dieser Art in Schlesien eine grofse Seltenheit sind, während man in den angränzenden Ländern, in Böhmen, Mähren und Ungarn dergleichen mehrmals wahrgenommen hat. Seit Jahrhunderten ist nur ein einziger Fall dieser Art aus Schlesien aufgezeichnet, welcher am 6. März 1636 in der Gegend zwischen Sagan und Dubrow sich ereignet hat. (Lucae, Schlesische Chronik, S. 2228.) Der Steinfall vom 22. März dieses Jahres ist also erst das zweite Beispiel eines solchen Ereignisses in Schlesien, von welchem wir Kunde haben. Ein Feuermeteor ist zwar auch am 21. October 1805 bei Schweidnitz gesehen worden, aber von Steinen, welche dabei herabgefallen seyn könnten, hat man nichts erfahren.«

So weit Hr. Prof. Dr. Glocker.

Zum Schlufs bemerke ich noch, dafs der am 3. Sept. 1808 bei den Dörfern Stratow und Wustra in Böhmen beobachtete Steinfall sehr viel Aehnlichkeit mit dem unsrigen hatte; es geschah auch dort an einem schönen windstillen Nachmittage um $3\frac{1}{2}$ Uhr unter kanonenschiefsenähnlichem Knalle, diesem folgte ein Sausen und Pfeifen, welches mit einem Schlage, wie vom Falle eines schweren Körpers, endigte. Feldarbeiter waren in der Nähe, und fanden vier Steine, welche drei bis 4 Zoll in den sandigen Boden eingedrungen und beim Aufheben schon ziemlich kalt waren. Der gröfste wog über 5, der klein-

Digitized by Google

ste 2½ Pfund. Das äufsere Ansehen derselben war nach der Beschreibung dem unsrigen ganz ähnlich.

Möchten sich diese Mittheilungen einer gütigen Aufnahme und nachsichtigen Beurtheilung erfreuen.

XVI. *Ueber die Depression des todten Meers und des ganzen Jordan-Thals, vom See Tiberia bis zum Waddi el Chor* [1]);

von J. Russegger,
K. K. Bergrath.

Meines Wissens war vor Hofrath Schubert nur ein einziger Reisender, ein Engländer, dessen Name mir entfallen, der behauptete, dafs das todte Meer tiefer liegen müsse, als das mittelländische Meer; da er jedoch keine Instrumente bei sich hatte, so konnte er keine bestimmteren Daten geben. Hofrath Schubert war der erste, der mit Instrumenten dahin ging, jedoch schon zu Richa, in der Nähe des alten Jericho, konnte er sich des Barometers nicht mehr bedienen, da das Quecksilber in der Röhre, höher stieg als die Länge der Scale betrug, daher Schätzungen zu Grunde gelegt wurden. Am Jordan selbst war von einer determinirten Beobachtung um so weniger die Rede. (Schubert's Reisen in das Morgen-

1) Eine kurze Zusammenstellung der übrigen Angaben über diese merkwürdige Depression wurde bereits im Ergänzungsbande dieser Annalen, S. 356, gegeben. — Beiläufig bemerkt, ist, Zeitungsnachrichten zufolge, in der Sitzung der Londoner Geogr. Gesellschaft vom 26. April d. J. ein Schreiben des Hrn. Beke vorgelesen, nach welchem der Spiegel des Salzsees Assal (südlich von Abessynien unter 10° bis 11° N. Br.) gleich dem des todten Meeres bedeutend unter dem Meere liegt. Wasser siedete an ihm bei 213°,5 F., was eine Depression von 760 Fufs andeuten würde. *P.*

Digitized by Google

land, 3. Bd. S. 87.) Beke's Bestimmungen sind mir unbekannt, und Bertou's Angaben stimmen mit den meinen so genau überein, dafs das, was ich über letztere zu sagen habe, vielleicht auch für erstere gilt; ob Robinson selbst Beobachtungen gemacht habe, ist mir noch nicht bekannt. Auf jedem Fall war ich so ziemlich der Erste, der die Depression des todten Meers durch positive Beobachtungen nachwies, indem die Röhre meines Barometers lang genug war, dafs ich nicht nur in Richa, sondern auch noch am Jordan beobachten konnte; nur am Ufer des todten Meeres selbst stand auch in meiner Barometerröhre das Quecksilber so fest oben an, dafs sich die Säule nicht mehr bewegte, und also auch mir keine Beobachtung mehr möglich war.

Schubert, der uns leider keine Daten giebt, um den Stand der Quecksilbersäule an seinem Barometer wenigstens beiläufig zu beurtheilen, sagt: dafs das todte Meer wenigstens 600 Par. Fufs unter dem mittelländischen Meere liegen müsse. Ungeachtet diese Angabe einen grofsen Spielraum zuläfst, so differirt sie gegen das Resultat meiner Beobachtungen, das mehr als noch ein Mal so grofs sich beziffert, gewaltig, und ich kann es daher nur ganz natürlich finden, dafs man die Richtigkeit meiner Angaben bezweifelt. Als ich voriges Jahr in London war, erfuhr ich durch Capitain Washington, dafs die geographical Society neuerlich einem englischen Reisenden in Syrien Barometer gesandt habe, um ihn in Stand zu setzen, meine Angabe zu verificiren. Noch sind mir keine Resultate bekannt geworden; auch wäre es leicht möglich, dafs bei dem gegenwärtigen Zustande von Syrien es durch längere Zeit schwer würde, wissenschaftliche Untersuchungen in der Umgebung des todten Meeres zu machen. Dieser Umstand veranlafst mich, einerseits, um meine Angaben zu rechtfertigen, andererseits, um über diesen höchst wichtigen Gegenstand ohne Verzug Auskunft zu geben, in der Beilage einen Aus-

Digitized by Google

zug aus meinem physikalischen Tagebuche, und die gesammten Resultate meines Barometer-Nivellements auf der Halbinsel des Sinai und in Palästina mitzutheilen. Ersteres enthält alle zur Ausmittlung der betreffenden Meereshöhen der fraglichen Stationen nöthigen Daten, und indem ich selbe zum beliebigen Calcul übergebe, erlaube ich mir nur über das von mir bei Berechnung dieser Höhen beobachtete Verfahren Auskunft zu geben.

1) Ich legte den Berechnungen die Laplace'sche Formel zu Grunde, und benutzte die von Gaufs in dem Berliner Jahrbuche von 1818 bekannt gemachten Tafeln.

2) Den Umständen zufolge konnten genau *gleichzeitige* Beobachtungen nicht statthaben. Ich verfuhr daher so, dafs ich mit den Beobachtungen am todten Meere, am Jordan und in Richa folgende Durchschnitte in Calcul nahm, und zwar:

   a) einen Durchschnitt aus *gleichstündigen* Beobachtungen zu Jerusalem und einen aus denen zu Jaffa;

   b) einen Durchschnitt aus *allen* Beobachtungen zu Jerusalem.

Ferner nahm ich in Rechnung:

   c) die zunächst vorgehenden und zunächst nachfolgenden Beobachtungen in Jerusalem, vor und nach meiner Excursion an's todte Meer;

   d) ich rechnete von einem Punkt zum andern, machte ein Nivellement, bei dem jede zunächst vorhergehende Station als die vergleichende diente.

3) Endlich nahm ich aus allen diesen Resultaten zusammen das arithmetische Mittel. Den Gesetzen des Luftdruckes zufolge scheint aber die Methode *a*, die zuverlässigere zu seyn.

Auf diese Weise entstand meine Angabe, der ich durchaus keine gröfsere Genauigkeit zuschreibe, als bei barometrischen Messungen vernünftiger Weise vorauszu-

Digitized by Google

setzen ist, d. h. ich will mich für Fehler bis zu 200 Fuſs selbst, bei so bedeutenden Zeit- und Raum-Differenzen, nicht verbürgen.

Meinen Beobachtungen zufolge ist das ganze Thal des Jordans eine groſse Spalte, die sich wahrscheinlich in Folge vulkanischer Einwirkungen gebildet hat, und die sich von dem Dschebel el Schech oder el Keltsch (Haupt der Berge oder Schneeberge) bis zu dem Waddi el Chor (wahrscheinlich so viel als: das Thal der Regenströme) im Süden des todten Meeres hinzieht. Zunächst dem Dschebel el Schech, dem groſsen Rückgebirge, von dem weiter in Nord der Libanon und Antilibanon ausgehen, bildete sich das kraterartige Becken von Galiläa, welches nun von dem See Tiberia erfüllt ist, der seine Wässer von den Gehängen ringsum, besonders von den Bächen des Dschebel el Schech erhält, die an den Schneemassen, die ihn den gröſsten Theil des Jahres hindurch bedecken, eine nie versiegende Quelle haben. Von diesem See zieht sich die Thalspalte, in welcher der Jordan seinen Lauf nimmt, südlich, zwischen den Gebirgen von Huran und denen von Galiläa, Samaria und Juda hin. Am südlichen Ende dieser Spalte liegt ein zweites Bassin, das des todten Meers, ein längliches Becken von 22 Stunden Länge bei 5 Stunden gröſster Breite, welches mit dem bekannten Salzsee angefüllt ist. Südlich des todten Meers zieht sich das Waddi el Chor, allmälig ansteigend, gegen das rothe Meer hin. Bei weitem der gröſste Theil dieses breiten Thales liegt noch unter der Meeresfläche. Namentlich spricht sich Schubert in seiner Reise in das Morgenland, 2. Band S. 440 etc., mit Bestimmtheit aus, indem er die Depression des Bodens eine Tagreise nördlich der Mündung des Waddi Mussa im Waddi el Araba gleich 91 Par. F. fand. Da er aber auch die Höhe des Lagerplatzes von jener Stelle, wo das Waddi Mussa sich in's Waddi Araba mündet, gleich 2046 Par. Fuſs bestimmt, so ergiebt sich, daſs das Waddi

Digitized by Google

el Chor, so sanft es anfänglich steigt, sich doch am südlichen Ende stark erhebt, und zwar auf eine Länge von ungefähr 10 Stunden um 2137 Fufs. Das Waddi Mussa mündet also auf einer Hochebene, welche einen breiten Rücken, den Wassertheiler zwischen dem Waddi el Chor und Waddi el Araba bildet, und deren südliches Gehänge gegen das rothe Meer hin abfällt. Das Waddi el Araba ist die Fortsetzung des Waddi el Chor, liegt aber viel höher als selbes, und ist aufserdem, wie gesagt, durch einen die Wässer theilenden Rücken von ersterem getrennt. Der Durchschnitt des Thales vom todten Meer bis zum rothen, und zwar des beiläufig 20 Stunden langen Waddi el Araba, hat daher die in Fig. 1 Taf. II abgebildete Form.

Aus der Depression des todten Meers und aus der Form des gegebenen Thaldurchschnitts ergiebt sich, dafs der Jordan nie in das rothe Meer abfliefsen konnte [1]), und dafs also beim todten Meer die Verdunstung dem Wasserzufluſs das Gleichgewicht hält, vielleicht ihn übertrifft; denn das todte Meer scheint mehr und mehr abzunehmen, und scheint einst den gröfsten Theil des Waddi el Chor erfüllt zu haben. Sollte sich dieses bestätigen, dann wäre es möglich, dafs der Spiegel des todten Meers einst das ganze Jordanthal bedeckt, und im gleichen Niveau mit dem des rothen Meers gelegen hätte, dann wäre es auch möglich, dafs beide Wässer einst eines gewesen wären, dafs der Meerbusen von Akaba bis zum Dschebel el Schech gereicht hätte, dafs der Binnensee sich erst durch die Erhebung des Rückens oder Wassertheilers zwischen dem Waddi el Chor und dem Waddi el Araba gebildet, und dieser das todte Meer vom rothen, wie natürlich, abgeschnitten hätte. In diesem Falle wäre die Bildung der Spalte, welche das heutige Jordanthal bildet, vielleicht submarinisch vor sich gegangen, und lange vor der Trennung der beiden Meere durch die Erhebung des Wassertheilers.

1) Vergl. Annal. Ergänzungsbd. S. 361. *P.*

Digitized by Google

Immerhin haben wir es jedoch hier, allen geognostischen Kennzeichen zufolge mit einer vulkanischen Spalte, einem mächtigen Thaleinschnitte, zu thun. Wollen wir diese merkwürdige Erscheinung mit den Traditionen der Bibel in Einklang setzen, so gewinnt die Theorie der Bildung dieses Thaleinschnittes, nachdem bereits das ganze Jordanthal mit dem Becken von Tiberia und dem des todten Meers, zum Theil wenigstens, trocken gelegt war, an Wahrscheinlichkeit; dann ereignete sich eine vulkanische Depression des bereits bewohnten Thales, wie die Schrift sagt, und dann ward diese die Grundursache der Bildung beider Seen, da die zuströmenden Wässer sich in diesen Vertiefungen ansammeln mufsten. Auch in diesem Falle steht der einstigen beträchtlicheren Gröfse des todten Meers kein Grund entgegen, und sein Salzgehalt erklärt sich leicht durch die Auslaugung der Salzlagerstätte in seiner Umgebung. (Man sehe Robinson's Berichte).

Die ganze Depression des Jordanthales, mit der des todten Meers und eines Theils des Chor fand im Bereiche der Kalkformation von Palästina statt, die dem Jura anzugehören scheint und von Kreide bedeckt wird. Wirkliche Durchbrüche vulkanischer Gebilde sind selten, und mir ist eigentlich nur der Basalt im Becken von Tiberia bekannt [1]). Andere vulkanische Erscheinungen aber, wie heifse Quellen, Erdölquellen, Vorkommen des Asphalts, Durcheinandergeworfenseyn der Straten u. s. w. sind genug vorhanden, die auf die bei der Entstehung wirksam gewesenen Kräfte hindeuten.

Der südliche Theil des Waddi el Chor liegt im Bereiche des Sinai Sandsteins, der auch das herrschende Gebilde um Petra und den Berg Hor bildet, auf dessen Gipfel Aarons Grab sich befindet, und der ein Parallel-Gebilde des bunten Sandsteins zu seyn scheint. Dieser Sandstein wird weiter westlich von der Kreide des Dsche-

1) Ehrenberg und Hemprich haben auch grofse Basaltmassen im Libanon, oberhalb Tripolis, beobachtet, und Proben mitgebracht. *P.*

Digitized by Google

bel Tyf el Beni Israel bedeckt, und weiter südlich von Granit- und Porphyrzügen durchbrochen, die ihn mit emporgehoben haben, wie man klar sieht, da er die Hauben dieser Granit- und Porphyrberge bildet. Die näheren geognostischen Verhältnisse werde ich in meinem Reisewerke näher detailliren und mit Durchschnitten belegen.

Barometrisches Nivellement vom Sinai bis Nazaret und dessen Umgebung.

	Ueber dem Meere. Par. Fuſs.
Lager auf der Hochebene Debbe	1507
- im Waddi Nasseb	1291
- - - Chamile	2974
- - - Barak	2849
- - - Oesch	3500
- am Dschebel Frea	3377
Kloster Katharina auf dem Sinai	5115
- Erbain - - -	5464
Spitze des Dschebel Mussa	5956
- - - Horeb	7097
- - - Katharina	8168
Lager im Waddi Moechsen	3876
- am Brunnen Aláhadár	3793
- auf der Hochebene Charaba	3460
- auf dem Dschebel Tyf el Beni Israel	4322
- im Waddi el Arisch	2832
- am Brunnen Repime	2492
- - Dschebbel Edjme	2005
- auf der Hochebene des Dschebel Edjme	1886
- im Waddi Woaletschán	1772
Der Chan Nöchöl	1396
Lager im Waddi el Azába	1186
- - - el Chereiá	1013
- - - Dscharaf	1027
Brunnen im Gebirge Moile	1012

Digitized by Google

	Ueber dem Meere. Par. Fuſs.
Lager im Waddi Erhéba	1032
- - - Hálassa. Brunnen	661
- - - Roéchy	987
- - - el Chalil	1097
Vorgebirge des Gebirges Chalil	1550
Dorf Taharié auf dem Chalil	2040
Hebron	2842
Bethlehem	2538
Jerusalem	2479
Kloster Mar Saba	695
	Unter dem Meere.
Jericho (Dorf Richa)	717
Badeplatz der Pilger am Jordan	1291
Spiegel des todten Sees oder Meeres	1341
	Ueber dem Meere.
Nazaret. Kathol. Konvent	1161
Gipfel des Tabor	1755
	Unter dem Meere.
Spiegel des Sees von Tiberia	625

Aus den Beobachtungen des Hofrath Schubert's ergiebt sich die Depression dieses Sees zu 535 Par. Fuſs, und da er die Depression des todten Meeres nur auf 600 Fuſs schätzt, so blieben für das Gefälle des in allen seine Wendungen, wenigstens 48 Stunden langen Jordanlaufes zwischen dem Tiberiasee und dem todten Meer nur 65 Fuſs, was mir für diesen Bergstrom zu wenig scheint. Nach meinen Messungen beträgt dieses Gefälle pro Meile im Durchschnitt 29 bis 30 Fuſs, oder in Summa 716 Fuſs. Mein Weg von dem Sinai nach Hebron führte mich über den Dschebel Tyf el Beni Israel, während Schubert den Weg über Akaba, durch das Waddi el Araba und das Waddi el Chor nahm, daher ich mir erlaube sein Barometer-Nivellement zwischen Akaba und Hebron hier anzuführen.

Digitized by Google

	Ueber dem Meere. Par. Fuſs
Dorf Araba im Waddi el Araba	465
Lager im Waddi el Araba. 1 Tagereise nördl.	954
Mündung des Waddi Mussa im Waddi el Araba	2046
	Unter dem Meere.
Lager im Waddi el Chor. 1 Tagereise nördl.	91
- im Waddi Birsaba. 1 Tagereise nördl.	5

Birsaba ist ein Nebenthal des Waddi el Chor welches letztere Schubert verliefs, um den Weg nach Hebron zu nehmen.

	Ueber dem Meere.
Joch des Waddi Birsaba	1434
Lager im Waddi el Atteicha	1525
Dorf Samua	2225
Hebron	2700

Aus dem bisher Gesagten erhellt, dafs für künftige Reisende besonders nachstehende zwei Elemente zu erheben von höchster Wichtigkeit ist, und zwar:

1) Die Controle unserer Angaben der Depression des todten Meeres und der des Sees von Tiberia, woraus sich das Gefälle des Jordanlaufes von selbst ergiebt.
2) Ein genaues Nivellement vom todten Meer zum rothen Meer durch das Waddi el Chor und das Waddi el Araba, um den Punkt der Wassertheilung und den Werth seiner Erhebung auszumitteln.

Um die Erhebung des Terrains im Libanon und Antilibanon, als Zweige des Dschebel el Schech, im Gegenhalte der Erhebungen im südlichen Syrien vergleichen zu können, füge ich hier noch einen Auszug des von mir im nördlichen Syrien gemachten Barometer-Nivellements bei.

Digitized by Google

	Ueber dem Meere. Par. Fufs.
Libanon.	
Dschebel Makmel, oder Tripolis, höchste Spitze des Libanon	8800
Die Cedern des Libanons, oder Eden	6000
Gebirgssattel der Strafse von Beirut nach Baalbeck	5485
Dorf Ainette	4989
Emirsburg zu Korneil	3844
Mar Takelak el Marusch. Kirche u. Eisengruben	3823
Dorf Budnei	3130
Chan Hussein	2923
Bseddin. Steinkohlengruben	2906
Stadt Sachle	2900
Emirsburg Solima	2885
Makla ain el Bed. Steinkohlengruben	2873
Dorf Dschuáhr	2060
Mar hanna el Kennise. Steinkohlengrube	1803
Mein Zimmer in Beirut, als unterste Station	60
Im Antilibanon.	
Gebirgssattel des Weges von Beirut nach Damaskus	4886
Dorf Sebedäni	4024
Der Fall des Barada am Passe el Suk	3346
Stadt Baalbeck	3496
Damaskus	2304

Die Gebirgserhebungen im eigentlichen Libanon und Antilibanon sind älter als die im südlichen Syrien. Erstere fallen nach der Bildung der Kreide, letztere aber nach den Niederschlägen der tertiären Zeit. Eine Thatsache, die mit dem Habitus dieses Terrains ganz zu stimmen scheint.

Folgend übergebe ich den oben erwähnten Auszug aus meinem physikalischen Tagebuche als Material zur Controle der Rechnung.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tageszeit [1]).	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
In Jerusalem [2]).					
Nov. 19	A.	9	697,1	13,3	13,3
- -	-	11	697,2	13,6	13,5
- 20	M.	2½	697,2	13,3	13,1
- -	-	7	697,0	12,1	11,9
- -	-	9	697,3	12,4	12,9
- -	A.	12½	697,2	12,9	12,6
- -	-	3	697,0	13,0	13,0
- -	-	6	697,3	12,9	12,7
- -	-	9½	697,3	13,2	12,2
- 21	M.	7	697,6	12,3	12,0
- -	-	9	698,2	12,9	13,0
- -	-	10 [3])	698,2	13,2	18,4
- -	-	12	697,9	13,5	15,2
- -	A.	2	697,6	13,3	14,3
- -	-	5	697,6	13,0	12,7
- -	-	8½	698,0	13,6	11,2
- -	-	10½	697,8	13,3	10,6
- 22	M.	7	698,1	12,2	10,6
- -	-	9	698,2	13,0	17,3
- -	-	10	698,5	13,6	18,9
- -	-	12	698,2	13,9	15,7
- -	A.	2	697,6	13,5	14,6
- -	-	7½	697,7	13,4	12,3
- -	-	9½	698,3	13,7	11,7
- -	-	10½	698,3	13,9	11,5
- 23	M.	7	698,0	12,3	11,1
- -	-	9	698,8	13,4	19,1
- -	-	11½	698,4	14,0	16,6

1) Es bedeutet *M* Morgen, von Mitternacht bis Mittag, *A*, Abend, von Mittag bis Mitternacht.

2) Beobachtet im Kloster der Franken: Nuova casa, 2. Stock.

3) Am 21. konnte ich erst um 10 Uhr M. das Thermometer wirklich aufsen im freien Schatten aufhängen; die früheren Beobachtungen geben die Temperatur der Luft im Zimmer, und sind also mit den andern Temperaturen im Calcul nicht zu mengen.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tageszeit.	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
In Jerusalem.					
Nov. 23	A.	2	697,9	14,0	15,5
- -	-	3½	697,8	14,1	15,1
- -	-	5	697,8	14,0	14,5
- -	-	7½	698,3	13,9	13,0
- -	-	9	698,4	14,0	12,5
- -	-	11½	698,4	14,0	12,4
- 24	M.	3	697,7	13,6	12,0
- -	-	7	697,1	13,1	12,5
- -	-	9	697,2	13,6	15,7
- -	-	11	697,2	13,7	15,9
- -	A.	1½	696,4	14,2	16,1
- -	-	6	696,0	13,8	13,9
- -	-	10	696,4	14,0	12,4
- 25	M.	2½	695,7	13,6	12,1
- -	-	7½	695,8	12,6	11,6
- -	-	9	696,3	13,3	17,7
- -	-	10½	696,6	14,0	19,5
- -	A.	2	695,7	13,9	14,9
- -	-	5	695,5	13,6	13,7
- -	-	11	696,1	13,7	11,5
- 26	M.	3	695,5	13,5	11,2
- -	-	8½	696,2	13,0	15,2
- -	A.	9	696,0	13,7	13,0
- -	-	11	696,4	14,0	12,6
In Jericho [1]).					
Nov. 27	A.	5½	786,1	18,0	18,0
- 28	M.	7½	786,7	14,0	14,0
- -	-	8	786,8	14,0	14,0
Badeplatz am Jordan					
Nov. 28	M.	12	801,8	21,8	21,8

1) Aufser Jerusalem hing das Barometer jederzeit im Freien, daher die Gleichheit der Temperaturen. — Zu Jericho wurde auf dem alten Thurme zu Richa, 36 Fufs über dem Boden beobachtet. Der Badeplatz der Pilger am Jordan liegt 50 Fufs über dem Spiegel der todten Meeres.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tageszeit.	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
Mar Saba.					
Nov. 29	M.	11	747,3	15,0	15,0
Jerusalem.					
Nov. 29	A.	5½	697,8	12,7	12,0
- -	-	10	698,3	13,7	11,0
- 30	M.	7½	697,8	12,0	10,0
- -	-	9½	698,0	12,5	"
Dec. 1	-	7	699,1	12,4	10,6
- -	A.	2	698,4	13,0	12,8
- -	-	4	698,3	12,8	12,3
- -	-	7½	698,8	13,1	10,9
- -	-	10½	699,3	13,5	10,5
- 2	M.	4	698,0	13,0	9,3
- 3	-	7½	697,6	12,0	10,3
- -	A.	11	698,2	13,5	12,6
Jaffa [1])					
Dec. 7	M.	7½	763,0	9,5	9,5
- -	-	10	764,3	12,7	12,7
- -	-	12	763,9	14,7	14,7
- -	A.	3	764,0	16,8	16,8
- -	-	5	764,2	16,0	16,0
- -	-	8	764,1	13,2	13,2
- -	-	10	764,2	12,3	12,3
- 8	M.	2½	763,5	11,3	11,3
- -	-	7	764,0	10,7	10,7
- -	-	10	764,8	14,7	14,7
- -	A.	1	764,3	17,7	17,7
- -	-	4	764,5	18,5	18,5
- -	-	8	764,3	13,3	13,3
- -	-	10	764,3	12,6	12,6
- -	-	11½	764,1	12,6	12,6
- 9	M.	7	764,3	10,5	10,5
- 10	-	1½	763,8	12,2	12,2

1) Zu Jaffa beobachtet in der Quarantaine, 24 Fuſs über dem Meere; das Barometer hing im Freien, daher die Gleichheit des Standes der ganz correspondirenden Thermometer.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tages-Zeit.	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
Jaffa.					
Dec. 10	M.	7	763,9	11,2	11,2
- -	-	9½	764,7	13,2	13,2
- -	-	11½	764,8	15,4	15,4
- -	A.	1	764,1	16,4	16,4
- -	-	3	763,3	16,5	16,5
- -	-	4	763,4	16,1	16,1
- -	-	5½	763,6	15,8	15,8
- -	-	7½	764,4	16,0	16,0
- -	-	9	764,7	14,8	14,8
- 11	M.	7	765,3	15,3	15,3
- -	-	8½	766,2	15,2	15,2
- -	-	10	766,7	15,5	15,5
- -	A.	1½	766,0	16,2	16,2
- -	-	4	766,2	16,3	16,3
Nazaret [1]).					
Dec. 15	M.	8½	728,4	13,0	13,0
- -	-	10	728,8	13,0	13,0
- -	A.	12½	727,0	13,0	13,0
- -	-	2	726,4	13,5	13,5
- -	-	4	725,8	13,3	13,3
- -	-	6	725,5	13,7	13,7
- -	-	10	725,3	13,8	13,8
- 16	M.	7½	724,6	13,0	9,3
- -	-	10½	724,6	13,0	8,7
- -	A.	12½	723,8	13,1	11,0
- -	-	4	723,6	13,0	11,5
- -	-	5½	724,1	13,2	11,5
- -	-	10	724,2	13,5	11,2

Dec.

1) In Nazaret wurde im katholischen Kloster beobachtet. Den ersten Tag hing das Barometer und das Thermometer in meinem Zimmer, daher keine Beobachtung der Temperatur im Freien stattfand, vom 16. an aber wurde sie genau vorgenommen. Die Witterung war sehr stürmisch, zugleich waren fortwährend Gewitter, daher der ungeregelte Stand des Barometers. — Vom 20. an wurde das Wetter sehr ruhig und schön.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tageszeit.	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
Nazaret.					
Dec. 17	M.	8	724,3	12,8	11,2
- -	-	10	724,6	13,1	11,8
- -	A.	12½	724,0	13,0	11,5
- -	-	3	723,6	13,0	11,1
- -	-	5½	724,1	13,1	11,0
- -	-	8½	724,6	13,1	11,0
- -	-	10½	725,2	13,0	10,9
- 18	M.	8	725,2	12,0	10,2
- -	-	11½	726,1	12,8	10,0
- -	A.	1	726,0	12,8	9,9
- -	-	4	726,3	12,5	10,5
- -	-	7½	727,7	12,3	10,6
- -	-	10	728,4	12,9	10,5
- 19	M.	8½	729,3	11,8	10,0
- -	-	11	729,0	12,1	10,1
- -	A.	4½	730,2	12,0	10,1
- -	-	8	732,3	12,2	10,2
- -	-	12	733,7	12,3	10,0
- 20	M.	8½	736,3	11,0	10,2
- -	-	10½	736,7	11,5	8,0
- -	A.	1	736,4	11,4	6,6
- -	-	3½	736,4	11,6	6,7
- -	-	6	737,0	11,5	6,9
- -	-	9½	737,6	12,0	6,2
Auf dem Gipfel des Tabor [1].					
Dec. 21	M.	11½	718,8	6,3	6,3
Tiberia [2].					
Dec. 21	A.	7½	788,2	11,8	11,8
- -	-	9	788,5	12,0	12,0

1) Auf dem Tabor beobachtet in der alten unterirdischen Kirche zur Grotte der Jünger.

2) In Tiberia beobachtet in der Kirche zum heil. Petrus, 8 Fuſs über dem Spiegel des Sees. Da die Kirche in Ruinen liegt, so hing da Barometer eigentlich im Freien.

Digitized by Google

1838. Tag.	Tageszeit.	Stunde.	Barometer. M. M.	Thermometer am Barometer. Réaum.	Thermometer im freien Schatten. Réaum.
Dec. 22	M.	7	788,7	11,0	11,0
- -	-	$10\frac{1}{2}$	789,4	11,8	11,8
Nazaret.					
Dec. 22	A.	9	736,2	10,9	9,0
- 23	M.	7	734,8	10,5	5,6
- -	-	10	736,1	10,4	6,8
- -	-	12	734,2	10,8	8,3
- -	A.	2	733,6	10,5	8,0
- -	-	4	733,7	10,6	7,9
- -	-	8	735,0	10,6	7,0
- -	-	10	735,1	10,6	7,2
- 24	M.	$7\frac{1}{2}$	734,8	10,2	7,1
- -	-	10	735,5	10,3	7,7
- -	A.	2	734,0	10,3	8,5
- -	-	4	734,3	10,2	8,2
- -	-	8	734,6	10,3	8,0
- -	-	10	735,4	10,5	7,9
- -	-	12	735,3	10,5	8,0
- 25	M.	$1\frac{1}{2}$	735,6	10,5	8,0
- -	-	$7\frac{1}{2}$	735,9	10,0	8,2
- -	-	11	736,7	10,5	10,2

u. s. w.

Digitized by Google

XVII. *Barometrische Höhenmessungen in dem Tatra-Gebirge im Jahre* 1838 *angestellt; vom Prof. Zeuschner.*

Ich benutzte zwei Barometer zur tatrischen Reise, und zwar ein Heberbarometer von Greiner, und ein gewöhnliches Gefäfsbarometer von Pistor, das mit einem Schwimmer zur Bestimmung des Nullpunktes versehen war, welches ich luftfrei nach Hause gebracht habe. Dieses letzte Barometer, verglichen mit dem auf der Krakauer Sternwarte befindlichen Heberbarometer von Pistor, gab vor der Reise eine Differenz von +1‴,006 als Mittel aus zehn übereinstimmenden Bestimmungen; nach der Rückkehr aber eine Differenz +1‴,081 als Mittel ebenfalls aus zehn Bestimmungen. Bei der Berechnung also wurde die Correction +1‴,04 als Mittel aus beiden obigen Bestimmungen an die Tatra-Beobachtungen angebracht. Die Differenz des benutzten Heberbarometers mit dem der Sternwarte, war 0‴,03 als Mittel aus zehn Bestimmungen. Diese beiden Correctionen wurden ebenfalls an beide Barometer angebracht. Auf diese Art wurden die von mir benutzten Barometer auf den Stand des Krakauer Barometers gebracht. Mit dem Heberbarometer vom 27. Juli bis zum 20. August, und von dieser Zeit an unausgesetzt mit dem Pistor'schen Gefäfsbarometer bis zu Ende der Reise, das ist bis zum 14. October 1838, beobachtet.

Ueber die Art, wie die Beobachtungen angestellt wurden, mufs Einiges bemerkt werden. Um wo mög-

Digitized by Google

lich genaue Beobachtungen zu erhalten, hängte ich das Barometer in der freien Luft auf, und erst nach einer halben Stunde wurde beobachtet, um so viel als möglich die Temperatur des Quecksilbers im Barometer mit der der äufsern Luft in's Gleichgewicht zu bringen. Gewöhnlich wurde das Barometer im Schatten und auf der höchsten Spitze des Berges aufgehängt; öfters geschah dieses aber etwas tiefer, was in den Bemerkungen angezeigt ist. Wo aber das Berg-Plateau schattenlos war, da stellte ich zwei bis drei Führer gegen die Sonne, und verschaffte mir somit einen künstlichen Schatten. Dieses Mittel liefs sich trefflich bei stürmischen Winden anwenden, und mein Barometer, so geschützt, hing gewöhnlich ganz ruhig.

Auf bedeutenderen Höhen begnügte ich mich nicht mit einer Beobachtung, sondern stellte sie viertelstündlich an, und machte deren mehrere.

Correspondirende Beobachtungen durch die ganze Zeit meiner Reise, die $4\frac{1}{2}$ Monat dauerte, stellte mit einer seltenen Ausdauer und Fleifse Hr. Dr. Steczkowski, Adjunct der hiesigen Sternwarte alle zwei Stunden von 6 Uhr Morgens bis 10 Uhr des Nachts an; öfters wurde auch stündlich der Barometerstand aufgezeichnet. Somit erhielt fast jede Beobachtung in der Tatra eine correspondirende in Krakau, und wo diese fehlte, wurde sie leicht durch Interpolation erhalten; diefs liefs sich um so mehr anwenden, da keine Sprünge des Barometers in dieser Zeit stattfanden.

Man könnte wohl in Zweifel ziehen, ob die Krakauer Beobachtungen dem Zwecke der barometrischen Messungen in dem Tatra-Gebirge geeignet seyen, indem diefs Gebirge eine ziemlich grofse Strecke (etwa 15 geographische Meilen), und noch dazu der bedeutende Gebirgsrücken der Beskiden (etwa 3000 Fufs im Mittel über das Meer) von Krakau trennt, dafs also diese Lage des Tatra-Gebirges verschiedene Störungen im Gange

Digitized by Google

des Barometers verursachen würde, welche in Krakau nicht stattgehabt hätten. Allein dieſs zeigte sich anders. Um zu erfahren, ob die Schwankungen der Barometer gleichzeitig waren, welche Bedingung bei den barometrischen Messungen erfordert wird, verglich ich mit Krakau einige Orte, deren Lagen unter sich ganz verschieden waren, und es ergaben sich sehr genügende Resultate, die ich hier beilege. Die zu diesem Zwecke gewählten Punkte sind: Zakopane, eine Ortschaft, die in dem tiefen Thale der Tatra liegt, und mit hohen Bergen, die sich beiläufig 1000 Fuſs über das Thal erheben, umgeben ist. Gleichzeitige Schwankungen fanden sich aber noch hinter der Tatra, in dem groſsen Längenthale der *Liptau* zu *Szent Ywani*, und selbst hinter dem zweiten Rücken der kleinen Tatra im Granthale, wo ich mehrere Beobachtungen in *Pohorella* angestellt habe. Diese Correspondenz der Schwankungen ist aus der folgenden Tafel zu ersehen:

Tafel aus welcher der Gang des Barometers in Krakau und in den Beobachtungsörtern zu ersehen ist.

1838.	Stunde.	Barometer b. 0° R. Par. Lin.	Barometer b. 0° R. Par. Lin.
		Krakau	Zakopane
8. August	10 A. [1]	328,51	299,82
9. -	6 V.	329,22	300,13
	8 V.	329,52	300,24
	2 N.	330,02	300,74
	7 N.	330,46	301,23
10. -	8 V.	330,28	301,02
	10 V.	330,30	300,98
	12 M.	330,22	300,97
11. -	12 M.	328,46	300,03
	4 N.	328,78	300,27
13. -	10 A.	327,74	300,02
14. -	2 N.	328,89	299,71
	10 A.	329,38	300,07

1) V. Vormittag, N. Nachmittag, M. Mittag, A. Abend.

Digitized by Google

1838.	Stunde.	Barometer b. 0° R. Par. Lin.	Barometer b. 0° R. Par. Lin.
		Krakau	Zakopane
15. August	6 V.	329,10	299,10
	10 A.	328,38	299,38
16. -	8 V.	329,22	299,22
	12 M.	329,43	299,43
	5 N.	329,70	300,70
	6 N.	329,74	300,74
		Krakau	Pohorella
11. September	10 A.	333,02	313,02
12. -	8 V.	333,57	313,50
15. -	8 V.	331,74	312,22
	9 V.	331,67	312,30
17. -	8 V.	329,51	310,39
	3 N.	328,69	310,21
18. -	8 V.	329,19	310,28
	10 A.	328,58	310,89
19. -	8 V.	330,26	311,35
	10 A.	330,31	310,31
20. -	8 V.	330,38	311,03
	10 V.	330,39	311,17
	11 V.	330,35	310,96
	12 M.	330,31	310,35
	2 N.	329,90	310,81
21. -	10 V.	329,46	310,55
	12 M.	329,30	310,35
	2 N.	329,01	310,24
	10 A.	328,93	310,24
22. -	8 V.	329,83	319,86
	10 A.	329,02	319,67

Auch die Richtungen der Winde in Krakau und den zur Beobachtung gewählten Orten waren fast gleich. Dieſs war auch vorauszusehen, indem die gewöhnlichen Westwinde, die den ganzen Sommer in Krakau herrschen, wohl die Beskiden überflügelt haben, und somit müssen sie auch in den tatrischen Thälern herrschen, was die Beobachtungen vollkommen bestätigen. Aber je mehr man sich der groſsen ungrischen Ebene nähert, bei de-

Digitized by Google

ren Anfange der kostbare Rebensaft von Tokai und Miskolz gedeiht, trifft man andere klimatische Verhältnisse an, als in den andern subtatrischen Ländereien. Im Jahre 1838 war der ganze Sommer in Krakau und in den Thälern, die die Tatra am nächsten umgeben, sehr veränderlich; es verging beinahe keine Woche wo es nicht regnete, und öfters dauerte das schlechte Wetter durch mehrere Tage fort, so dafs ein längeres Hernumsteigen auf den hohen Rücken der Tatra fast unmöglich war. Ganz verschieden verhielt sich das Wetter in der grofsen ungarischen Ebene und auf den angränzenden Höhen. Vom Ende Juni bis zum October herrschte hier eine ungeheure Dürre; kein Tropfen Regen erquickte die welkenden Pflanzen.

Da ich das Krakauer Observatorium als Vergleichungspunkt gewählt habe, mufs hier Einiges über seine Höhe über den Meeresspiegel bemerkt werden. Hr. v. Sydow in seiner Beschreibung der Beskiden, S. 65, giebt die Höhe des mittleren Spiegels der Weichsel bei Krakau, gegenüber dem botanischen Garten, über die Meeresfläche aus zweijährigen Barometerbeobachtungen auf 549 Par. F. an. Diese Angabe hat aber keinen hohen Grad von Genauigkeit wegen der geringen Anzahl der Beobachtungsjahre. Später, im Jahre 1833, berechnete Hr. Dr. Steczkowski aus siebenjährigen Beobachtungen die Höhe des Beobachtungsortes in Krakau über die Meeresfläche, und fand diese, indem er Krakau mit zehn verschiedenen Städten verglich, 609 Par. F. Da aber dieser Punkt um 46 F. höher liegt als der mittlere Spiegel der Weichsel, so ist die Höhe der Weichsel in dem von v. Sydow angegebennn Orte 563 Par. Fufs. Hier mufs noch bemerkt werden, dafs Hr. Steczkowski den Barometer und Thermometer am Niveau des Meeres, so wie sie Shuckburg aus seinen mehrjährigen Beobachtungen gefunden hat,

Digitized by Google

28" 2‴,2
+12°,8 C.

in seiner Rechnung angenommen hat.

Die Berechnung der von mir besuchten Höhen hat Hr. Steczkowski die Gewogenheit gehabt zu unternehmen, wozu er sich der Gaufs'schen Tafel bediente. v. Sydow machte die Bemerkung, dafs die Wahlenberg'schen Barometerbeobachtungen der Tatra falsch berechnet seyen, und dafs dieselben von v. Oesfeld nach einer genaueren Formel von Neuem berechnet hat. Hr. Steczkowski berechnete einige Höhen nach der Gaufs'schen Tafel, fand aber Resultate, die weder mit den Wahlenberg'schen, noch mit denen von v. Oesfeld übereinstimmen; und, was merkwürdig ist, nähern sie sich mehr denen des ersten, als denen des zweiten, was die beigefügte Tafel beweist, worin die Elemente von Wahlenberg nebst seiner Berechnung, dann die von v. Oesfeld und die neuesten nach der Gaufs'schen Tafel sich befinden. Der letzte hat die Höhe der Ofner Sternwarte, só wie sie Wahlenberg angiebt, nämlich 477 Par. F., angenommen.

Observationspunkte.	Barom.	Thermometer inner.	Thermometer äufser.	Berechnete Höhen nach: Wahlenberg.	Oesfeld.	Streczkowski.
Krywan	21" 0‴,82	8,0	5,4	7538	7634	7591
Ofen	27 9 ,30	16,7	16,5			
Csertowa swadba	24" 2‴,70	7,7	7,0	3696	3767	3704
Boca	25 1 ,00	13,3	8,5			
Luczki	26" 3‴,05	13,7	10,8	1842	1910	1846
Ofen	27 8 ,10	15,6	15,5			
Boca	25" 2‴,20	11,7	8,7	2840	2913	2848
Ofen	27 7 ,35	16,0	15,0			
Maluzyna	25" 8‴,60	12,0	9,7	2111	2181	2117
Ofen	27 5 ,16	16,2	11,9			
Rosenberg	26" 7‴,30	15,5	13,5	1357	1432	1367
Ofen	27 6 ,20	15,0	16,6			
Choca	23" 3‴,65	12,8	10,0	4913	4995	4936
Luczki	26 2 ,65	13,0	15,3			
Terstena	26" 2‴,20	17,2	14,0	1819	1889	1823
Ofen	27 6 ,60	18,5	19,5			
Dluha	26" 2‴,20	17,2	14,0	1580	1652	1557
Ofen	27 6 ,60	18,5	19,2			

Digitized by Google

Was die kleinen Differenzen anbelangt, die zwischen den Wahlenberg'schen Messungen und den meinigen stattfinden, so können diese wohl von mehreren Ursachen herrühren. Wahlenberg verglich seine Beobachtungen mit Ofen und Wien, wo ihm keine gleichzeitigen, sondern mehrere Stunden früher oder später gemachte Beobachtungen zu Gebote standen; dann hat Wahlenberg nirgends erwähnt, dafs er sein Barometer mit dem Wiener oder dem Ofner verglichen habe, was wohl nöthig ist, indem gleichstimmende Barometer kaum zu finden sind, und kleine Unterschiede schon mehrere Fufs ausmachen. Es ist nämlich bekannt, dafs die Differenz im Barometer von 0‴,44 schon 32′ in der Erhöhung beträgt. Auf jeden Fall sind nach meiner Meinung die Wahlenberg'schen Messungen genau und der Wahrheit am nächsten gekommen.

Digitized by Google

1833.	Ort der Beobachtung.
6.-7. August	Der grofse Fischsee (*Gr.*) [1] [2] . . .
3. -	Berg Koszysta (*Gr.*) . . . . .
3. -	Berg Nad zielone bei Krzyżna (*Gr.*)
5. September	Krywań (*Gr.*) . . . . .
15. August	Berg Bieskid über den Seen, Gonsienicowe stawy genannt (*Gr.*) . . .
13. -	Berg Suchy Wirch bei Kondratowa (*Gn.*) [3] . . . . .
13. -	Berg Kondratowa (*Gn.*) . . . . .
13. -	Berg Czerwony wirch Małołączniak .
20. -	Zweite Beobachtung (*Gr.*) [4] . . . .
20. -	Berg Zadni Upłaz, genannt auch Krzesanica (*A. P.*) . . . . .
20. -	Czerwony wirch, Berg am Upłaz (*A. P.*)
20. -	Berg Twardy Upłaz (*Gn.*) . . . . .
20. -	Berg Gładki Upłaz (*A. K.*) . . . . .
22. -	Berg Tomanowa Polska. Spitze Sucha dolina der Tomanowa (*Gn.*) . . .
22. -	Hlinnik. Spitze der Tomanowa (*Gn.*)
19. -	Berg Dolinka Smreczyńska (*Gn.*) . .
19. -	Berg Szczyt Smreczyński (*Gn.*) . . .
19. -	Berg Czuba Smreczyńska (*Gn.*) . . .
18. -	Sattel zwischen den Bergen Pyszna und Bystre (*Gn.*) . . . . .
18. -	Berg Pyszna (*T. S.*) . . . . .
1. September	Chocs (*D.*) . . . . .

1) Die eingeklammerten Buchstaben hinter den Namen der Orte bezeichnen die Felsart daselbst, *Gr.* Granit, *Gn.* Gneufs, *A. P.* Alpenkalkstein, *D.* Dolomit, *K. S.* Karpathensandstein, *Am. K.* Ammonitenkalk, *T. G.* Talkgneufs, *T. S.* Talkschiefer, *Tr. S.* Tertiärer Sandstein, *Tr.* Trachyt.

2) Die Beobachtungen wurden angestellt in dem neuen Hause dicht am Kreuze, beiläufig 40 Fufs höher als der Spiegel des Sees.

3) Im Schatten 15 Fufs niedriger.

4) Mittel aus den beiden Beobachtungen 6401.

Digitized by Google

Barometer.	Thermometer.	Anzahl d. Beobachtungen.	Beobachtungen in Krakau. Barometer.	Therm. am Barom.	Therm. d. freien Luft.	Höhe über d. Meeresfläche.
Par. Lin.	+R°.	-	Par. Lin.	+R°.	+R°.	Par. Fufs.
286,23	10,1	5	329,13	16,5	14,3	4212
265,43	7,8	5	328,20	18,3	18,5	6105
258,15	4,3	3	327,86	17,6	17,6	6726
252,52	10,1	5	330,82	17,7	18,4	7675
265,41	5,0	4	329,57	16,6	14,2	6116
271,78	12,3	3	329,62	21,0	22,9	5715
268,47	14,6	4	329,98	20,6	22,0	6106
265,42	13,3	3	329,80	21,1	22,7	6376
263,59	8,2	3	329,70	18,2	19,0	6423
262,72	8,2	4	329,85	18,3	18,7	6516
263,61	9,2	3	329,95	18,2	18,1	6451
266,09	11,5	3	330,07	17,8	17,5	6250
273,72	11,8	4	330,21	16,1	16,1	5516
265,68	12,0	5	326,79	18,5	20,5	6071
268,32	12,8	3	326,90	18,9	19,8	5819
265,16	5,5	2	331,82	16,2	16,2	6366
265,21	6,1	4	331,97	16,5	16,1	6371
274,82	9,7	3	332,15	16,4	14,8	5507
274,49	8,0	2	331,46	14,2	12,8	5448
258,76	5,9	6	331,47	14,3	13,1	6934
280,51	8,4	6	332,17	15,2	12,4	4928

Digitized by Google

1838.	Ort der Beobachtung.
4. August	See Zielony Staw (*Gr.*) . . . . .
4. -	See Czarny Staw. Einer von den Seen der Gonsienicowe Stawy (*Gr.*) .
19. -	See Smreczyński Staw (*Gr.*) . . . . .
4. -	Baumgränze am Berge Koszysta (*Gr.*)
5. September	Gränze des Mughus am Krywan (*Gr.*)
5. -	Sennhütte am Krywan (*Gn.*) . . . . .
6. August	Sennhütte Jaworyna Rusinowa (*A. P.*)
3.-4. -	Sennhütte Panszczyca (*A. P.*) . . . .
31. Juli	Berg Zadnia Kopa bei Poronin (*A. P.*)
31. -	Berg Srednia Kopa bei Poronin (*A. P.*)
1. August	See Stawki bei Poronin (*A. P.*) . . .
15. -	Berg Hurhocie (*A. P.*) . . . . .
15. -	Berg Kopa an der Magura (*A. P.*) .
10. -	Quellen des Biały Dunajec (*A. P.*) .
	Zakopane (*A. P.*) . . . . .
	Zweite Beobachtung (*A. P.*) [1] . .
13. August	Berg Gewand (*A. P.*) . . . . .
22. -	Eisenbergwerk der Tomanowa (*A. P.*)
22. -	Sennhütte an der Tomanowa (*A. P.*)
	Sennhütte am Upłaz (*A. P.*) . . . . .
21. -	Berg Kopka bei Kościelisko (*A. P.*)
	Kościelisko. Wohnung des Försters (*A. P.*) . . . . .
9. -	Berg Nosal bei Zakopana (*D.*) [2] . .
21. -	Berg Spaleniec im Thale der Mientusia (*D.*) [3] . . . . .
31. -	Berg Ostra skała Kubinska bei Ober-Kubin (*D.*) [4] . . . . .

1) Heber-Barometer / Gefäfs-Barometer } Mittel aus beiden Beobachtungen 3033 Fufs Höhe.
— Herrschaftliches Haus.

2) Die Beobachtung wurde wegen des Schattens um 10′ niedriger angestellt.

3) Um 6′ niedriger.

4) Um 8′ niedriger.

Digitized by Google

Barometer. Par. Lin.	Thermometer. +R°.	Anzahl d. Beobachtungen.	Beobachtungen in Krakau. Barometer. Par. Lin.	Therm. am Barom. +R°.	Therm. d. freien Luft. +R°.	Höhe über d. Meeresfläche. Par. Fuſs.
276,78	8,2	3	327,91	16,1	14,7	4965
277,77	8,9	5	327,91	16,6	14,5	4879
293,16	12,0	4	332,50	15,5	14,0	3883
281,59	9,2	2	327,82	15,5	13,4	4519
269,54	15,1	1	330,52	19,2	20,0	6036
293,71	9,2	3	330,86	15,2	12,4	3658
293,26	16,2	5	328,88	18,5	16,8	3644
285,66	18,9	3	327,76	15,5	14,0	4286
285,29	8,1	2	329,29	16,6	15,8	4294
287,53	9,3	2	329,30	17,0	16,7	4112
296,24	10,9	2	328,31	15,0	11,4	3250
274,69	9,0	2	330,06	16,0	13,5	5332
276,20	9,4	3	330,09	16,0	13,1	5197
295,95	8,3	1	330,99	14,0	13,0	3472
301,13	12,3	10	330,51	16,6	11,8	3020
298,27	13,3	6	327,63	14,1	10,2	3046
272,07	12,9	4	330,44	19,1	19,7	5737
276,39	11,8	3	326,47	18,9	18,1	4964
288,51	15,6	4	327,05	17,8	17,9	3934
292,34	11,0	3	330,56	14,4	12,7	3787
287,82	12,4	4	328,00	19,0	20,8	4046
300,91	11,1	21	329,25	14,2	12,1	2930
294,30	6,3	3	330,97	15,1	12,1	3575
287,79	13,1	3	328,78	16,9	16,7	4101
308,01	10,0	2	331,06	15,3	11,9	2445

Digitized by Google

1838.	Ort der Beobachtung.
	Leszczyny (*K.S.*) . . . . .
1. September	Berg Holica bei Leszczyny (*D.*) [1])
2.-3. -	Bad Luczki (*D.*) . . . . .
10.-11. Octob.	Rosenberg (*D.*) . . . . .
1. August	Berg Iwan, oberhalb Poronin (*K.S.*)
1. -	Wohnung von Skowyra, oberhalb Poronin (*K.S.*) . . . . .
5. -	Nosal, Berg oberhalb Mur (*K.S.*) [2])
5. -	Berg Upłaz bei Mur (*K.S.*) . . . . .
	Poronin (*K.S.*) . . . . .
1. -	Berg Koslowa bei Poronin (*K.S.*) .
25. -	Bańkówka (*K.S.*) . . . . .
	Szaflary (*Am.K.*) . . . . .
29. Juli	Berg Skała bei Szaflary (*Am.K.*) . .
30. Juli	Berg Janikowa bei Maruszyna (*Am.K.*)
27. August	Ludzimierz (*K.S.*) . . . . .
27.-28. August	Podwilk (*K.S.*) . . . . .
28. August	Orawka (*K.S.*) . . . . .
13. October	
12.-13. Octob.	Tersztena (*Am.K.*) . . . . .
28. August	Turdosin (*Am.K.*) [3]) . . . . .
12. October	Dluha (*Am.K.*) . . . . .
29.-30. August	Spiegel des Arvaflusses am Schlofs Arva (*Am.K.*) . . . . .
28-29-30-31. Ag.	Krug am Arva-Schlosse (*Am.K.*) . .
30. August	Gipfel des Arva-Schlosses (*Am.K.*)
29. -	Berg Raciborska (*Am.K.*) . . . . .

1) Um 15' niedriger.

2) Um 10' niedriger.

3) Krug an der Arva.

Digitized by Google

Barometer.	Thermometer.	Anzahl d. Beobachtungen	Beobachtungen in Krakau. Barometer.	Therm. am Barom.	Therm. d. freien Luft.	Höhe über d. Meeresfläche.
Par. Lin.	+R°.		Par. Lin.	+R°.	+R°.	Par. Fuſs.
317,25	12,9	17	331,10	12,9	9,9	1718
299,14	8,5	2	332,04	16,1	14,4	3268
316,24	12,4	4	331,50	12,7	9,0	1827
320,31	11,4	4	330,39	8,2	5,8	1422
300,94	9,5	2	330,30	14,8	10,9	2981
301,42	9,6	2	330,27	15,3	11,9	2942
303,32	19,0	3	329,00	19,0	19,0	2799
300,72	17,5	3	328,88	18,9	18,6	2998
309,50	12,8	18	229,92	14,5	12,0	2266
301,32	9,7	3	330,27	15,9	13,4	2956
309,34	11,6	2	329,03	14,7	11,5	2194
312,87	12,0	10	328,31	14,4	12,9	1849
311,81	13,6	3	328,24	14,7	15,2	1955
307,09	11,4	3	328,54	15,1	14,3	2352
317,14	13,3	2	331,26	16,3	15,2	1737
313,54	12,3	3	331,40	14,3	12,9	2043
310,98	11,0	4	328,34	11,5	10,0	2010
310,29	10,2	3	325,03	9,3	6,3	1801
318,41	14,0	3	331,50	14,8	13,8	1657
313,86	13,5	2	325,44	12,6	12,8	1563
319,15	24,2	2	329,73	15,7	12,9	1455
318,36	13,5	14	329,53	11,4	11,4	1504
314,61	9,4	2	329,46	9,4	9,4	1772
307,76	14,3	2	328,66	19,3	19,3	2331

Digitized by Google

1838.	Ort der Beobachtung.	
30. August	Ort Puców (*K.S.*) [1]	
31. -	Kubin. Stadt (*K.S.*) [2]	
20. Juli	Ort Swięty Krzyż (*K.S.*)	
26. -	Ort Habówka (*K.S.*)	
	Ort Lubień (*K.S.*) [3]	
	Myślenice. Stadt (*K.S.*) [4]	
8. September	Małużyna (*A.P.*) [5]	
8-9-10. Sept.	Boca (*Gr.*) [6]	
9. September	Baumgränze an der Zuberowa (*Gr.*)	
9. -	Samueli-Stollen (*Gr.*)	
9. -	Lang gezogener Rücken des Berges Zuberowa (*Gr.*)	
9. -	Gipfel des Zuberowa (Gr.)	
10. -	Pafs der Csertowa Swatba	
4:8 -	Szent Ywani (*A.P.*)	
6. -	Berg Południca b. Szent Ywanid (*A.P.*) [7]	
4. -	Ort Kokawa (*Gr.*) [8]	
7. -	Ort Demanowa (*A.P.*) [9]	
7. -	Höhle bei Demanowa (*D.*) [10] . . .	
10. October	Medokiszna (*A.P.*)	
9. -	Pafs des Sturec (*D.*)	
14. -	Pafs des Berges Csuntowa (*A.P.*) .	
12 -	Telgard (*A.P.*)	
		318,36

1) Am Anfange des Dorfes beim Heiligenbilde.

2) Gasthaus in der Nähe der Apotheke.

3) Krug an der Kirche.

4) Gasthaus.

5) Krug bei den Hammern.

6) Haus des Bergwerkinspectors.

7) Um 12' niedriger im Schatten.

8) Haus des protestantischen Schullehrers.

9) Herrschaftliches Haus.

10) Im Eingange der Höhle.

Digitized by Google

Barometer. Par. Lin.	Thermometer. +R°.	Anzahl d. Beobachtungen.	Beobachtungen in Krakau. Barometer. Par. Lin.	Therm. am Barom. +R°.	Therm. d. freien Luft. +R°.	Höhe über d. Meeresfläche. Par. Fuſs.
317,34	13,5	2	327,50	17,2	17,3	1427
321,04	9,4	2	330,74	13,9	11,0	1387
309,94	14,3	3	326,74	13,7	12,2	1954
316,79	14,4	2	326,58	13,8	12,0	1391
322,31	14,1	4	327,61	7,6	3,5	1044
323,42	9,7	2	326,23	12,0	9,4	839
310,47	12,5	3	329,16	21,0	21,6	2139
304,10	11,0	10	330,95	19,4	17,9	2825
283,61	13,0	2	331,24	19,3	18,1	4694
288,14	14,0	2	331,29	21,8	22,2	4339
280,39	14,4	2	331,26	20,3	19,5	5023
277,46	12,0	2	331,27	21,1	20,6	5282
294,64	16,6	2	331,35	18,0	15,4	3698
314,20	14,7	16	329,89	16,7	14,4	1869
281,02	13,1	3	328,01	18,5	18,9	4643
310,07	15,2	3	331,66	13,9	11,1	2389
313,44	13,4	3	328,53	20,8	21,4	1787
305,59	10,8	2	328,22	20,5	20,0	2449
306,50	16,1	5	330,43	9,6	8,0	2569
301,14	14,5	1	331,19	9,4	8,0	3021
298,34	11,7	1	333,36	15,6	13,9	3571
308,49	12,0	1	334,51	14,8	12,7	2754

Digitized by Google

1838.	Ort der Beobachtung.
15-16-23. Sept.	Ort Czerwona Skała (*A.P.*) [1] . . .
	Pohorella (*T.Gn.*) [2] . . . . .
10-11. Sept.	Briesen (*T*) [3] . . . . .
4-9. October	Neusohl (*A.P.*) [4] . . . . .
16. September	Berg Kralowa Hola (*T.*) . . . . .
16. -	Berg Zadnia Hola . . . . .
10. -	Ort Jaraba (*Gn.*) [5] . . . . .
5. October	Pafs des Berges Harmaniecki wirch (*D.*) . . . . .
5. -	Badeort Stubnia [6] . . . . .
22. September	Gipfel des Berges Cygan, genannt Nad Hawranikiem (*A.P.*) . . . . .
22. -	Cygan. Nad Racową (*A.P.*) . . . .
22. -	Cygan. Wirch nad Lopuszną (*A.P.*)
22. -	Cygan. Wirch nad Studzienkami (*A.P.*)
23-24. Sept.	Murany (*A.P.*) [7] . . . . .
24-25. -	Jolcsva [8] . . . . .
14. September	Bergwerk Kugel bei Dobszau (*T.*) . .
12:15 Septemb.	Dobschau [9] . . . . .
	Rosenau [10] . . . . .
25-27. Sept.	Gömör (*Tr.*) [11] . . . . .

1) Das Hauptgebäude.

2) Das Palais.

3) Gasthaus, eine Treppe hoch.

4) Gasthaus der Krebs.

5) Am Nordende des Dorfes am Bergwerke.

6) Gasthaus, eine Treppe hoch.

7) Gasthaus, eine Treppe hoch.

8) Gasthaus eine Treppe hoch.

9) In der Nähe des Ringes.

10) Gasthaus im Ringe, eine Treppe hoch.

11) Herrschaftliches Haus.

Digitized by Google

Barometer.	Thermometer.	Anzahl d. Beobachtungen.	Beobachtungen in Krakau. Barometer.	Therm. am Barom.	Therm. d. freien Luft.	Höhe über d. Meeresfläche.
Par. Lin.	+R°.		Par. Lin.	+R°.	+R°.	Par. Fuſs.
308,99	14,8	7	330,86	17,4	15,6	2401
313,03	13,2	36	331,40	15,8	12,6	2085
320,42	15,8	7	331,64	18,6	15,1	1502
325,04	9,7	11	339,61	8,5	7,0	974
270,31	6,6	4	331,55	18,9	19,2	5877
272,41	9,6	3	331,36	19,8	19,8	5715
307,94	20,4	1	331,42	18,7	16,2	2590
305,59	8,8	1	330,66	9,9	9,2	2627
318,74	10,0	2	330,12	8,4	6,7	1512
297,21	13,7	5	339,91	16,9	15,9	3244
295,64	14,0	2	339,86	18,0	17,1	3485
292,64	13,1	4	339,84	18,3	17,2	3741
290,74	10,2	4	339,84	17,4	16,1	3869
323,05	14,3	4	330,47	15,1	12,9	1200
327,62	16,4	4	330,31	13,8	10,8	839
307,84	15,7	2	333,08	17,4	17,0	2692
324,13	14,2	6	333,49	14,2	11,7	1354
328,89	17,0	8	332,88	13,8	10,5	944
332,30	15,0	8	331,51	13,7	11,4	544

Digitized by Google

1838.	Ort der Beoobachtung.
28. September	Szent-Peter (*Tr.*) . . . . .
28-29. Sept.	Miszkolz (*Tr.*) . . . . .
29-30. Sept.	Varkony (*T.S.*) [1]) . . . . .
29. Septemper	Rima Szombat [2]) . . . . .
1-2. October	Szlatyna [3]) . . . . .
26. September	Agg Telek (*A. P.*) [4]) . . . . .
26. -	Höhle Baradla bei Agg Telek [5]) . .

1) Wohnung des Pfarrers.

2) Gasthaus am Ringe, eine Treppe hoch.

3) Krug.

4) Krug.

5) Mitten in der Höhle, beiläufig 30′ niedriger als der Eingang.

Digitized by Google

Barometer.	Thermometer.	Anzahl d. Beobachtungen.	Beobachtungen in Krakau. Barometer.	Therm. am Barom.	Therm. d. freien Luft.	Höhe über d. Meeresfläche.
Par. Lin.	+R°.		Par. Lin.	+R°.	+R°.	Par. Fuſs.
335,79	16,9	1	333,41	11,3	13,9	424
336,74	13,7	4	333,63	11,8	7,2	381
335,02	13,0	3	332,97	11,1	7,0	462
333,44	13,0	3	332,93	11,9	8,0	576
328,98	9,4	4	334,14	7,8	2,0	1012
326,94	15,9	1	331,96	16,2	14,8	1011
327,52	9,4	2	331,95	14,7	12,8	927

Digitized by Google

XVIII. *Beobachtungen an überzähligen Regenbogen.*

In einer neueren Sitzung der *Philosophical Society* zu Cambridge gab Prof. Miller einen Bericht von Beobachtungen, die er, zum Behufe des Vergleichs der beobachteten Lagen der Hauptregenbogen und ihrer überzähligen mit den von Hrn. Airy nach der Undulationstheorie berechneten [1]), an überzähligen Regenbogen angestellt hatte. Die Bogen auf die zuerst von Hrn. Babinet [2]) angewandte Weise durch einen cylindrischen Wasserstrahl hervorgebracht. Das einfallende Licht war homogen oder beinahe so. Zuweilen wurden innerhalb des primären Bogens dreifsig überzählige, und aufserhalb des secundären fünfundzwanzig derselben gesehen.

Die folgende Tafel zeigt die beobachteten Halbmesser des hellsten Theils von jedem Hauptbogen, und seinem ersten und zweiten dunkeln Ringe, so wie die theoretischen Halbmesser des hellsten Theils von jedem Hauptbogen und seinem dunkeln Ringe, berechnet aus dem Zwischenraum zwischen dem geometrischen Bogen und dem beobachteten Platz des ersten dunkeln Ringes.

1) Durchmesser des Wassercylinders = 0,0206 Zoll; Brechverhältnifs = 1,3318
(Halbmesser des geometrischen primären Bogens = 42° 15′.)

	Beobachtung.	Theorie.
Halbm. der hellst. Stelle im prim. Bog.	41° 51′,4	41° 45′,4
- des ersten dunkeln Ringes	41 7	
- des zweiten dunkeln Ringes	40 16	40 14,4

1) *Transact. of the cambridge Phil. Soc. Vol. VI p.* 279. (Vergl. Annal. Ergänzungsband I, S. 232)

2) Annal. Bd. XXXXI S. 140. *P.*

Digitized by Google

(Halbmesser des geometrischen secundären Bogens = 50° 34'.)

	Beobachtung.	Theorie.
Halbm. d. hellst. Stelle im secund. Bog.	51° 25'	51° 27',5
- d. ersten dunkeln Rings	52 37	
- d. zweiten dunkeln Rings	54 7	54 12

2) Durchmesser des Wassercylinders = 0,02105 Zoll; Brechverhältnifs = 1,33464.

(Halbmesser des geometr. primären Bogens = 41° 50',4.)

Halbm. d. hellst. Stelle im prim. Bog.	41° 27',7	41° 24',7
- d. ersten dunkeln Rings	40 51,4	
- d zweiten dunkeln Rings	40 4,4	40 5,7

(Halbmesser des geometr. secundären Bogens = 51° 19'.)

Halbm. d. hellst. Stelle im secund. Bog.	51° 57'	52° 5',3
- d. ersten dunkeln Rings	53 5	
- d. zweiten dunkeln Rings	54 27,6	54 27

3) Durchmesser des Wassercylinders = 0,0135 Zoll; Brechverhältnifs = 1,33453. Beide Werthe sind in dieser Reihe etwas zweifelhaft.

(Halbmesser des geometr. primären Bogens = 41° 52'.)

Halbm. d. hellst. Stelle im prim. Bog.	41° 20'	41° 18'
- d. ersten dunkeln Rings	40 33	
- d. zweiten dunkeln Rings	39 29	39 32

(Halbmesser d. geometr. secundären Bogens = 51° 17',5.)

Halbm. d. hellst. Stelle im secund. Bog.	52° 16'	52° 18,5
- d. ersten dunkeln Rings	53 37	
- d. zweiten dunkeln Rings	55 31	55 26,

(*Phil. Magaz. Ser. III Vol. XVIII p.* 520.)

XIX. *Notizen.*

1) ***Hebungen auf Mauritius.*** — Die Insel Mauritius (Isle de France) ist ringsum von einem ungeheuren Korallenriff umgeben, ausgenommen eine Strecke von 10

Digitized by Google

engl. Meilen an der breitesten und südlichsten Seite oder von Point Souffleur nach Souillac, gewöhnlich Port Savanne genannt. Hier ist die Küste frei und aus basaltischem Fels gebildet.

Beim Rivière des Galets, zwischen Savanne und der Bail du Cap, bildet die See wiederum einen Korallendamm von fünf bis funfzehn Fufs Höhe und den phantastischsten Gestalten. In bedeutender Entfernung landein und fast versteckt durch Bäume und Sträucher sind zwei merkwürdige Spitzen oder Kuppen (*Headlands*) von Korallen, zwanzig bis fünf und zwanzig Fufs hoch über dem gegenwärtigen Spiegel des Meeres. Sie zeigen dieselben Spuren von Abschleifung wie das noch jetzt den Wogen ausgesetzte Riff. Die Sternwarte, Port Louis, ist ebenfalls auf einer 10 Fufs über der Hochwassermarke liegenden Korallenschicht erbaut, von solcher Härte, dafs sie Sprengen mit Pulver verlangt. An verschiedenen Stellen der Insel und bedeutend landein finden sich ungeheure Korallenblöcke, umgeben mit Muscheln und Korallentrümmer. Ein solcher Block liegt 610 Fufs von der See, 50 Fufs über derselben, ist 12 Fufs lang, 10 breit und $7\frac{1}{2}$ hoch. (Aus einem Schreiben des Capitain Lloyd im *Phil. Mag. Ser. III Vol. XVIII p.* 526). Aehnliche Beispiele von gehobenen Korallenriffen und Korallen-Inseln sind schon früher bekannt. Eins der auffallendsten haben wir durch Capt. Beechey kennen gelernt. Es ist das Henderson's oder Elizabeth's Island (unter 24° 21′ S. und 128° 18′ W. von Greenwich) eine 5 engl. Meilen lange und 1 Meile breite Insel von flacher Oberfläche, die ganz aus todter, mehr oder weniger poröser Korallenmasse besteht, und sich gegenwärtig achtzig Fufs hoch aus dem Meere erhebt. (*Journ. of the geogr. Soc. Vol. I p.* 196.)

2) *Mittlere Meerestemperatur am Aequator.* — Aus den Beobachtungen auf der Reise der Fregatte Ve-

Digitized by Google

nus [1]) haben sich für diese Temperatur folgende Werthe ergeben:

Im atlantischen Meer, Januar 1837	26°,6 C.
- - - Mai 1839	26 ,8
- stillen Meer, 130° O. v. Par. Juni 1837	26 ,9
- - - (b. d. Gallopagos) Febr. 1839	26 ,9

3) *Mittlere Temperatur im Golf von Mexico.* — In den *Comptes rend. T. XII p.* 441, werden folgende Beobachtungen des Hrn. Bérard (indefs ohne Angabe des Ortes) mitgetheilt:

1838.	Lufttemperatur. C°.			Meerestemperatur. C°.		
	Max.	Min.	Med.	Max.	Min.	Med.
August	29,4	24,4	26,3	28,0	25,5	27,2
Sept.	30,1	24,6	27,1	28,5	26,1	27,2
Octob.	29,4	23,2	27,0	27,8	23,8	26,4
Nov.	27,8	22,1	23,9	27,2	23,0	24,5
Dec.	26,5	20,3	23,7	24,5	22,0	23,3
Jan. 39	25,3	20,3	23,7	24,6	22,5	23,5
Febr.	24,7	17,4	21,7	23,4	20,1	21,7
März	26,2	15,6	24,3	24,3	20,0	23,1
April	28,9	22,5	26,8	26,9	22,8	25,0
Mai	29,1	26,5	28,1	27,6	25,1	26,4
Juni	29,9	28,0	28,9	27,5	25,9	26,9
Juli	30,2	27,7	28,9	29,4	26,5	27,7
Mitt. d. Jahr.	30,2	15,6	25,9	29,4	20,0	25,2

Die Mitteltemperatur des Golfs von Mexico ist also 25°,2 bis 25,9 C., und nicht 31°,4, wie in dem Atlas von Berghaus angegeben wird. Die Lufttemperatur stieg zwei Mal über 31°, ein Mal auf 32° und zwei Mal auf 33° C. [2]).

1) Annal. Bd. LI S. 174.

2) Nach den Beobachtungen des Obersten Codazzi ist die Mitteltemperatur des antillischen Meers, unfern der Küste von Venezuela = 25°,8 C; das Maximum von 26°,70 wurde im Golf von Cariaco beobachtet, das Minimum an den Küsten von Coro und Maracaybo. Die Mitteltemperatur der Küste selbst setzt derselbe Beobachter auf 27°,3 C. (ein wenig geringer als Hr. v. Humboldt). Im Innern

Digitized by Google

4) *Gewitter im Golf von Mexico.* — Sehr heftige Gewitter, die im Juni 1839 zu Lande an der Küste ausbrachen, und die Hr. Bérard von weitem zu beobachten Gelegenheit hatte, zeigten demselben folgende Erscheinung. Sie hatten anfangs das Ansehen einer dicken Wolkenmasse, die allmälig anwuchs, und deren Gestalten und Umrisse wohl begränzt waren. Fast immer, ehe man einen Blitz oder Donner wahrnahm, wurde bemerkt, dafs sich aus der Mitte dieser Masse eine ungeheure unregelmäfsige Säule erhob, die mit erstaunlicher Schnelligkeit emporstieg. Bei langer Betrachtung einer Wolke schien innerhalb derselben eine grofse Bewegung stattzufinden, man hätte sagen können, sie bestehe aus einem sehr dichten Rauch, der in dicken Flocken um sich selbst rotire. Ihre Umrisse waren so scharf, dafs man hätte glauben können, sie wäre, wie ein Ballon, von einer leichten Hülle umgeben, welche ein elastisches Fluidum einschliefse, das zu entweichen suche. Späterhin sah man diese scharfen Ränder nach und nach verschwimmen und die ganze Masse der Wolke ein nebliges Ansehen annehmen; alsdann war das Gewitter beendigt, und man sah nur noch einige Blitze, von keinem Donner begleitet. (*Ibid.*)

5) *Die Mesas von Venezuela.* — Die Llanos gehören zu jenen unermefslichen Ebenen, welche im neuen Continent einen so grofsen Raum einnehmen. Die anscheinende Gleichheit ihres Bodens und der gränzenlose Horizont geben ihnen das Ansehen des Oceans. Defsungeachtet würde man sich eine nicht ganz richtige Idee von den Llanos bilden, wenn man glauben wollte, sie seyen Ebenen von überall gleichem Niveau. Die Llanos haben Plateaux, zwar von geringer Höhe, aber oft bedeutender Ausdehnung; es sind die *Mesas* (Tafeln)

des Landes ist die Temperatur aber heifser; 38 Orte in den Llanos geben als Mitteltemperatur =28°,55 C. Das Wasser des Orenoco hält sich zwischen 27°,2 und 29°,4 C. (*Compt. rend. T. XII p.* 476.)

Digitized by Google

und *Bancos* (Bänke). Diese unscheinbaren Erhabenheiten des Bodens verdienen ein besonderes Studium; denn sie spielen eine wichtige Rolle in der Bildung der Flüsse und der Vertheilung der Gewässer. Ihre Erhebung über die grofsen Ebenen schwankt von 100 bis 200 Meter. Wie gering dieselbe auch ist, so giebt sie doch den Mesas ihre ganze Wichtigkeit; sie macht diese zur Zeit der Ueberschwemmung zu Zufluchtsorten für die lebendenden Wesen, und erhält ihnen das Wasser zur trocknen Jahreszeit. Denn hier ist der Mensch abwechselnd zwei grofsen und entgegengesetzten Uebeln ausgesetzt: dem Austreten der Gewässer und der Dürre der Wüste.

Die geologische Constitution der Mesas weicht in mancher Beziehung von der der Llanos ab. Jene Plateaux bestehen aus Sand in horizontalen Schichten, die auf dem harten und undurchdringlichen Sandstein der Ebene aufgelagert sind. Es sind gleichsam die Fetzen, die Ueberreste einer Alluvion, welche in der Vorzeit den ganzen Boden bedeckte. Diese, vermöge ihrer Natur porösen, durchdringlichen Sand-Anhäufungen tränken sich während der Regenzeit mit Wasser; und wenn die Ueberschwemmung aufhört, die Flüsse in ihre Betten zurücktreten, lassen diese Alluvionen das in ihnen angehäufte Wasser langsam entweichen, und werden so, geschützt vor den Wirkungen der Verdampfung, zu wahrhaften Quellen. So kommen aus dem *Mesa von Guanipa* nicht weniger als vierzig Flüsse hervor, die sich in den Orenoco, den Golf von Paria oder geradezu in's Meer begeben.

Verfolgt man achtsam einen Bach, der unter dem Schatten einiger Palmen aus sumpfigen Boden hervortritt, so sieht man, dafs der sandige Boden, auf welchem er fortfliefst, ihm beständig neue Fäden eines thonigen Wassers zuführt. Man erwartet anfangs ihn verschwinden zu sehen, sowohl wegen der Verdampfung in einer Temperatur von 28 bis 32° C., als auch wegen der Ab-

Digitized by Google

sorption des Bodens. Allein dem ist ganz anders; die Masse des Wassers wächst zusehends, und oft in dem Grade, dafs ein Bach schon 10 bis 12 Lieues von seinem Ursprung zu einem schiffbaren Strome wird.

Die geologische Natur der Mesas ist vielleicht Ursache, dafs ein grofser Theil der Llanos nicht Wüste ist. Die Llanos sind fruchtbar, man trifft darin viele und bevölkerte Städte und Dörfer. Ihre Einwohner sind von überraschender Stärke und Lebendigkeit. Der Llanero verbringt sein Leben mit Zähmen der Pferde, in Kämpfen gegen Stiere; er setzt im Nachen über die reifsendsten Flüsse, gefällt sich, den Tieger zu jagen oder den Caiman zu erlegen. Unter einem brennenden Klima sind die Bedürfnisse eines Llanero höchst gering. Im Frieden einen Riemen (Lazo) und eine Hängematte, im Kriege eine Lanze; ein Pferd für immer. In diesen Ebenen haben sie nur ihres Gleichen zu fürchten, und ihr Muth macht sie zum stärksten Bollwerk der nationalen Unabhängigkeit.

Obwohl die Llanos im Allgemeinen einen gleichen Charakter haben, so kommen doch Verschiedenheiten vor. Die Ebenen von *Apure* und *Guyana* gleichen nicht ganz denen von *Varinas*. Die Llanos des Apure sind aufserordentlich eben und ganz entblöfst von jedem Stein, so dafs für einen Indianer aus diesen Gegenden, wenn er sich zum ersten Male den Andes nähert, der kleinste Kiesel ein Gegenstand des Erstaunens wird. (Aus einem Bericht vom Werke des Obersten Codazzi in den *Compt. rend. T. XII p.* 462) [1]).

6) *Schneegränze in Venezuela.* — Nach dem Obersten Codazzi steigt die Schneegränze in der Sierra Nevada de Merida tiefer herab als man es nach ihrer Breite

1) Das Werk des Obersten Codazzi ist das Resultat einer ihm vom General Paez, Präsidenten von Venezuela, übertragenen und im Laufe von zehn Jahren ausgeführten naturhistorischen, geographischen und statistischen Aufnahme dieser Republik.

Digitized by Google

von 8° bis 9° N. vermuthen sollte. Seine Beobachtungen, zusammengestellt mit denen von Pentland und Boussingault, bieten folgende Resultate dar:

Sierra de Merida	8° bis 9° N. Br.	4540 Met.	(Codazzi)
Pic de Tolima	5 - -	4686 -	(Boussing.)
Vulcan Purace	2 - -	4669 -	-
Antisana	0 - -	4871 -	-
Cotopaxi	$1\frac{1}{2}$ S. -	4804 -	-
Chimborasso	$1\frac{1}{2}$ - -	4868 -	-
Paru		4900 -	(Pentl.)

(*Compt. rend. T. XII p.* 476.)

7) *Höhen im Gebirgssystem von Parime.* — Als höchste Spitze, dieses isolirten Gebirgssystems, in welchem bekanntlich der Orenoco seinen Ursprung nimmt, wurde bisher der *Pic von Duida* angesehen. Nach den trigonometrischen Messungen des Obersten Codazzi wird dieser Berg indefs von einem andern noch übertroffen. Es ergab sich nämlich für die Höhe:

des	Zarumo	2341 Meter
-	Maraguaco	2508 -
-	Duida	2474 -

Die übrigen Spitzen schwanken zwischen 627 und 1246 Meter. Es ist wahrhaft unmöglich, sagt Hr. Codazzi, in der Gruppe von Parime irgend eine vorherrschende Richtung zu erkennen. Alles darin scheint Unordnung und Verworrenheit zu seyn. Die natürlichste, die einfachste Vorstellung, die man sich für jetzt über diefs Gebirgssystem machen kann, ist die eines grofsen convexen Plateaux, das in der Richtung von W. nach O. merklich verlängert ist. (*Compt. rend. T. XII p.* 475.)

8) *Feuersbrunst durch Feuerkugel.* — Am 25. Febr. dieses Jahres, schreibt Hr. Verusmor aus *Cherbourg* an Hrn. Arago, fiel ein von Nordosten kommendes Feuermeteor auf das Dach eines Kelterhauses (*pressoir*) im Weiler *les Bois-aux-Roux*, Gemeinde *Chanteloup*, Bezirk *Coutances*, und setzte dasselbe in Brand, der sich

Digitized by Google

bald zwei benachbarten Häusern mittheilte. Mehre Personen, die in der Nähe beschäftigt waren, sind Zeugen des Falles einer Feuerkugel (*Bolide*) gewesen, und es blieb ihnen kein Zweifel an der Ursache einer Zerstörung, welche durch ihre angestrengte Hülfe weder abgewehrt, noch gehemmt werden konnte. (*Compt. rend. T. XII p.* 514.)

9) *Bild einer Stadt auf eine Wolke projicirt.* — In den *Compt. rend. T. XII p.* 768 berichtet Hr. Alexis Perrey, dermalen *Agregé suppléant* bei der Facultät der Wissenschaften zu Dijon, folgendermafsen über eine von ihm als Knabe im Juli oder August 1826 wahrgenommene Erscheinung. Der Tag war brennend heifs gewesen, die Sonne trat hinter die Berge, welche in der Ferne den Horizont von *Langres* begränzen; im Westen war der Himmel rein und hell. Im Nord-Nordwesten, fast im Horizont, breitete sich eine grauweifse Wolke aus, die durch ihre seltsamen Formen meine Aufmerksamkeit erregte. Nach und nach malten sich auf den immer mehr und mehr weifslichen Grund dieser Wolke bekannte Gebäude dunkelgrau ab. Ich erkannte die Stadt Langres an dem Doppelthurm ihrer grofsen Kathedrale, an dem schlanken und kühnen Spitzthurm der Kirche St. Martin und an der Kuppel des Hospizes. Ich war im Norden der Stadt. Rasch wandte ich meine Blicke von der Wolke auf die Gebäude, deren Bild ich erkannt hatte; die Aehnlichkeit war vollkommen; alle Umrisse waren sehr deutlich. Meine Mitschüler brachen insgesammt in lauten Ausruf aus. Die Blicke wandten sich abwechselnd auf die Stadt und auf das Gemälde. Bald gewahrten wir oberhalb Langres, ziemlich weit gegen Südost, zwei verlängerte horizontale Wolken, von fast lebhaftem Weifs, getrennt durch einen Zwischenraum, der beinahe einen gleichen Gesichtswinkel umspannte, wie ihre Dicke (8 bis 10° vielleicht). Die Stadt schien fast sich zwischen diesen Wolken und der ersten zu befinden,

Digitized by Google

und ihre Verbindungslinie, durch die Stadt, schien in Nordwest zu enden. Wir hatten noch eine Strecke von zwei hundert Schritt zu durchwandern, und nicht allein die hauptsächlichsten Gebäude von Langres projicirten sich dunkelgrau auf die Wolke, welche die Berge am Horizont krönte, sondern es zeigte sich auch das Dorf *Saint-Geômes*, 4 Kilometer südl. von Langres, mit seiner Kirche und seiner Windmühle in solcher Weise abgezeichnet, dafs es von allen meinen Kameraden wie von mir erkannt wurde. — Das Phänomen dauerte, glaube ich, eine halbe Stunde; denn als ich, in der Stadt angelangt, aus meinem Schlafzimmer nochmals nach Nordwesten sah, erkannte ich nur mit Mühe den zierlichen Spitzthurm von Saint-Martin, und die beiden Thürme der Kathedrale schienen aufeinanderzustürzen. — Die Luft war immer ruhig und heifs.

10) *Regenbogen, vom Licht einer Wolke erzeugt.* — Auf der Terrasse der Tuillerien, der sogenannten Wasserseite, stehend, schreibt Hr. Tessan an Hrn. Arago, gewahrte ich im Osten zwei schöne Regenbogen, einen über dem andern, getrennt durch einen Raum von über zwei oder von drei Graden. Sie schienen concentrisch zu seyn, und hatten beide die Farben in derselben Ordnung wie die gewöhnlichen Regenbogen; nur waren an dem oberen Bogen die Farben etwas lebhafter. Ich blickte schnell nach Westen, um die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung aufzufinden, und bemerkte im Vertical der Sonne, etwa zwei Grad unterhalb derselben, den oberen Theil eines so hell erleuchteten Cumulus, dafs das Auge kaum seinen Glanz ertragen konnte. Offenbar war dieser die Ursache des oberen Regenbogens; der andere kam, wie gewöhnlich, von der Sonne her. Zu sehr beschäftigt mit dem, was in den oberen Regionen vorging, beachtete ich nicht, ob irdische, nicht verticale Körper zwei Schatten würfen. Nach der grofsen Helligkeit der von der Wolke ausgesandten Strahlen

Digitized by Google

zweifle ich aber nicht daran. (*Compt. rend. T. XII p.* 916.)

11) *Regen und Schnee ohne Wolken.* — In den *Compt. rend. T. XII p.* 777, bringt Hr. Neveu ein neues Beispiel von Regen ohne Wolken bei, welches er am 6. Oct. 1840 in Constantine (36° 22′ N.) erlebt hat. Der Regen hielt etwa 10 Minuten an, und bestand in Tropfen von mittlerer Gröfse und weitem Abstande. Der Himmel war vollkommen heiter, bis auf einige weifse Wolken in dem beträchtlichen Zenitabstand von 80°. Temperatur 24°,8 C. Hygrometer 78,0. — Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt seyn, dafs hier in Berlin Nachmittags am 21. Januar d. Jahres bei —3°,7 R. Lufttemperatur länger als eine Stunde einzelne wohl ausgebildete Schneeflocken aus ganz heiterem, nur am westlichen Horizont leicht verschleiertem Himmel herabfielen. *P.*

12) *Schlammregen.* — Am 19. Febr. d. J. fiel zu *Bagnone*, acht Meilen von Pont-Tremoli, zu Gênes, und zu Parma und andern Orten auf eine Fläche von mehren Quadratlieues ein schlammiger Regen, von dessen Rückstand Hr. Matteucci der Pariser Academie eine Probe übersandt hat. Der zu Parma gefallene war, nach Hrn. Colla, gelblich und von bitterem metallischen Geschmack. Ganz Aehnliches begab sich, nach Hrn. Coudert, am 29. März d. J. zu Vernet-les-Eaux und andern Orten des Departements der Ostpyrenäen. (*Compt. rend. T. XII p.* 789.)

13) *Detonirende Feuerkugeln.* — Hr. Wartmann zählt in den *Compt. rend. T. XII p.* 790, sechs, durch Gröfse und Licht ausgezeichnete Feuerkugeln auf, die im Februar und März dieses Jahres beobachtet wurden, nämlich zu *Cherbourg* am 25 Febr. 3 Uhr Nachmittags (s. Note No. 8), zu *Parma* am 27. Febr. 4^h 40′ Morgens, zu *Guastalla* um 8 Uhr Morgens, 9½ Uhr Abends, zu *Commercy* und *St. Menehould* (Dep. de la Meuse) in der Nacht vom 21 auf 22. März, zu *Genf* am 24 März 10^h 5′ Abends, und ebendaselbst am 30. März 9^h 2′ Ab. Zwei davon, die zu *Guastalla* und zu *St. Menehould*, hatten eine starke Detonation im Gefolge; von gefallenen Aërolithen ward indefs nichts berichtet. — (Zeitungsnachrichten zufolge hörte man auch vor Kurzem eine ähnliche Detonation in der Gegend von *Elbing*.)

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIII.

I. *Versuch, die Beziehung zwischen der Spannkraft und der Temperatur des Wasserdampfs auf theoretischem Wege zu bestimmen;*

vom Baron F. v. Wrede.

(Ein in der Versammlung skandinavischer Naturforscher zu Kopenhagen i. J. 1840 gehaltener Vortrag.)

Die in neuerer Zeit so weit ausgedehnte Anwendung des Wasserdampfs als Triebkraft hat eine Menge Versuche hervorgerufen, die Beziehung zwischen dessen Spannung und Temperatur zu bestimmen. Diese sind jedoch fast ausschliefslich rein empirisch gewesen. Als solche können ihre Resultate für den practischen Gebrauch ganz hinlänglich seyn; allein die wissenschaftlichen Anforderungen befriedigen sie nicht.

Der hier in Rede stehende Versuch gründet sich auf den schon vor längerer Zeit von Clement und Desormes aufgestellten, und neuerdings durch Pambour weiter entwickelten und durch neue Versuche vollkommen bestätigten Satz: *dafs der Wasserdampf, bei was für einer Temperatur er auch erzeugt seyn mag, immer dieselbe Wärmemenge enthält, sobald er sich auf dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit befindet.*

Als ein Corollar aus diesem Satze folgt, was auch Pambour durch directe Versuche bewiesen hat, dafs wenn Wasserdampf, der sich im Dichtigkeitsmaximo befindet, durch äufsere Kraft eine Volumsänderung erleidet, ohne dabei Gelegenheit zur Abgabe von Wärme zu haben, seine Temperatur so verändert, dafs er immer auf dem Maximo der Dichtigkeit bleibt. Hieraus

Digitized by Google

erhellt also, dafs der Wasserdampf im Maximo der Dichtigkeit sich ganz wie die Gase im Allgemeinen verhält, und dafs die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur nach denselben Grundsätzen wie bei letzteren mufs berechnet werden können.

Zu diesem Zweck sey angenommen, dafs die Masseneinheit des Wasserdampfs das Volum v und die Spannung p bei der Temperatur t habe.

Durch Mittheilung einer kleinen Wärmemenge $c\Delta t$, worin c die Wärmecapacität des Dampfs unter constantem Druck bezeichne, geht das Volum in $v+dv$ und die Temperatur in $t+\Delta t$ über, vorausgesetzt der Druck bleibe unverändert. Nehmen wir nun an, dafs der so ausgedehnte Dampf durch äufsere Kraft auf sein ursprüngliches Volum v zurückgebracht werde, so steigt seine Spannung auf $p+dp$ und seine Temperatur auf $t+\Delta t+dt$. Vergleichen wir dann den jetzigen Zustand mit dem ursprünglichen, so finden wir, wenn α den Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet, dafs

$$p : p+dp = 1+\alpha(t+\Delta t+dt) : 1+\alpha t,$$

woraus:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha(\Delta t+dt)}{1+\alpha t} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

Die Wärmemenge, welche der Dampf jetzt mehr als ursprünglich enthält, wurde schon mit $c\Delta t$ bezeichnet. Bezeichnet nun c' die Wärmecapacität des Dampfs bei constantem Volum, so kann man dieselbe Wärme offenbar auch ausdrücken durch $c'(\Delta t+dt)$; folglich ist:

$$c\Delta t = c'(\Delta t+dt) \text{ oder } \Delta t = \frac{1}{1-\frac{c'}{c}} . dt.$$

Setzt man diesen Werth von Δt in Gleichung (1), so wird:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha dt}{\left(1-\frac{c'}{c}\right)(1+\alpha t)} \quad \ldots\ldots (2)$$

Digitized by Google

Nimmt man nun mit Gay-Lussac an, dafs die Wärmecapacitäten der Gase bei constantem Volum und unter constantem Druck ein unveränderliches, d. h. ein von der Temperatur unabhängiges, Verhältnifs zu einander besitzen, so erhält man, wenn die Atmosphäre als Einheit der Spannung und Celsius's Skale für die Temperatur angenommen wird, durch Integration der Gleichung (2):

$$p=\left(\frac{1+\alpha t}{1+\alpha.100}\right)^{\frac{c}{c-c'}}=\left(\frac{1+0{,}00364\,t}{1{,}364}\right)^{n}$$

Diese Formel stimmt jedoch gar nicht mit der Erfahrung, und kann folglich die Erscheinung nicht vorstellen. Die Annahme, dafs $\frac{c'}{c}$ unveränderlich sey, mufs also unrichtig seyn. Da aber diese Annahme sich auf eine freilich nicht hinreichend ausgedehnte Erfahrung stützt, so dürfte man darnach zu der Voraussetzung berechtigt seyn, dafs das besagte Verhältnifs, obschon wirklich eine Function der Temperatur, doch so wenig mit dieser sich verändere, dafs es unter die Form $\frac{c'}{c}=m-nt$ gebracht werden könne. Alsdann erhält man:

$$\frac{dp}{p}=\frac{\alpha\,dt}{(1-m+nt)(1+\alpha t)} \quad \ldots\ldots (3)$$

Durch Integration dieses Ausdrucks zwischen den Gränzen p', t' und p, t bekommt man:

$$Log\frac{p}{p'}=\frac{1}{1-m}\cdot\frac{\alpha}{\alpha-\frac{n}{1-m}}\left\{log\left(\frac{1+\alpha t}{1+\frac{n}{1-m}t}\right)-log\left(\frac{1+\alpha t'}{1+\frac{n}{1-m}t'}\right)\right\}$$

Wenn man, zur Vereinfachung dieses Ausdrucks, als Nullpunkt der Temperatur den Siedpunkt des Wassers

Digitized by Google

annimmt und die Spannung in Atmosphären angiebt, so dafs $p'=1$ und $t'=0$, so wird $\alpha=\frac{0{,}003646}{1{,}3646}=0{,}002672$ und:

$$Log\, p=\frac{1}{(1-m)}\cdot\frac{\alpha}{\alpha-\frac{n}{1-m}}\cdot log\left(\frac{1+\alpha t}{1+\frac{n}{1-m}.t}\right)$$

$$=A.Log\left\{\frac{1+\alpha t}{1+n't}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Wären m und n bekannt, so würde dieser Ausdruck unmittelbar die Beziehung zwischen der Spannung und der Temperatur geben.

Um diese beiden Gröfsen aus bekannten Versuchen zu bestimmen, kann man zur Gleichung (3) oder

$$\frac{dp}{p}=\frac{\alpha dt}{(1-m+nt)(1+\alpha t)}$$

zurückgehen, und dieselbe unter die Form $m-nt+P=0$ setzen, worin

$$\frac{\alpha p}{(1+\alpha t)\frac{dp}{dt}}-1$$

der Kürze halber mit P bezeichnet ist.

Wenn P', P'', P''' u. s. w. gewissen Temperaturen t', t'', t''' u. s. w. entsprechen, so erhält man die Bedingungsgleichungen:

$$m-nt'+P'=0;$$
$$m-nt''+P''=0;$$
u. s. w.

aus welchen m und n durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden.

Um P', P'', P''' oder $\frac{\alpha p}{(1+\alpha t)\frac{dp}{dt}}-1$ aus Versuchen zu bestimmen, so braucht man nur, da p, als einem gewissen Werth von t entsprechend, unmittelbar

Digitized by Google

durch den Versuch gegeben ist, sich auf die Bestimmung von $\frac{dp}{dt}$ einzuschränken. Hiezu wird erfordert, das Resultat der Versuche durch Interpolationsformeln zu verknüpfen, die desto genauer werden, innerhalb desto engere Gränzen man sie bestimmt. Wenn man auf diese Weise aus Dulong's, Arago's und Prony's bekannten Versuchen m und n bestimmt, und deren Werthe in die Gleichung (4) setzt, so wird der Coëfficient A eine sehr grofse *positive* Zahl, und der Coëfficient von t im Nenner oder $\frac{n}{1-m}$ höchst unbedeutend kleiner als α. Die solchergestalt erhaltene Formel repräsentirt auf eine ganz befriedigende Weise das Resultat der Versuche.

Natürlicherweise mufs P eine continuirliche Function von t seyn, und folglich müssen die auf genannte Weise bestimmten Werthe P', P'', P''' u. s. w. Ordinaten einer regelmäfsigen Curve seyn, wenn t', t'', t''' u. s. w. zu deren Abscissen angenommen werden. Nichts destoweniger zeigen sich in der so construirten Curve sichtbare Unregelmäfsigkeiten, welche von nichts anderem, als von kleinen, bei dergleichen Untersuchungen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern in den benutzten Versuchen herrühren können. Die für P', P'', P''' u. s. w. erhaltenen Werthe wurden deshalb etwas abgeändert, um sie zur vollständigen Continuität zu bringen; die dadurch erhaltene Formel stellte die Resultate der Versuche genauer als die frühere dar.

Der Coëfficient A war nun noch gröfser als zuvor; allein *negativ*, und $\frac{n}{1-m}$ war etwas gröfser als α. Diefs machte es wahrscheinlich, dafs der richtige Werth von $\frac{n}{1-m}$ gleich α wäre. Allein in diesem Fall stellt sich die Formel in unbestimmter Form dar, weil A unend-

Digitized by Google

lich wird und $\frac{1+\alpha t}{1+\frac{n}{m-1}t}=1$, wovon der Logarithme Null ist, und folglich wird $Log\, p=\infty.0$.

Wenn man diese Gränzwerthe auf gewöhnliche Weise bestimmt, so gelangt man zu folgender höchst einfachen Formel:

$$Log\, p=\frac{log\, e}{1-m}\left(\frac{\alpha t}{1+\alpha t}\right)=M.\left(\frac{t}{\frac{1}{\alpha}+t}\right) \quad \ldots\ldots (5)$$

Dieser Ausdruck ist vollkommen derselbe, welcher schon vor mehren Jahren von Roche gegeben ist, nämlich

$$F=10^{\frac{ax}{11+0{,}03x}},$$

wenn in dem letzteren der von Gay-Lussac gegebene Ausdehnungscoëfficient 0,00375 gegen den von Rudberg 0,003646 vertauscht wird.

Da es mir bis jetzt nicht geglückt ist, Roche's Abhandlung über diesen Gegenstand zu sehen, so kann ich nicht wissen, in wiefern die Gründe zur Herleitung dieser Formel dieselben sind als die eben angeführten. Ich glaube jedoch daran zweifeln zu müssen, hauptsächlich deshalb, weil die eigentlich rationelle Formel (4) durch Bestimmung der darin eingehenden Constanten mittelst bekannter empirischer Untersuchungen auf die Form (5) gebracht ist, wogegen die Formel von Roche als rein apriorisch gegeben ist [1]). Darin glaube ich mich jedoch nicht zu irren, dafs wenn auch dieser ganze Versuch nichts anderes enthält, als was früher von Roche aufgestellt worden ist, er doch nicht ohne Interesse seyn kann, da er die Aufmerksamkeit auf eine Arbeit richtet,

1) Nachdem ich dieses vorgetragen, habe ich Gelegenheit gehabt zu sehen, dafs ein Supplement zu Roche's Abhandlung in die *Annales des sciences mathématiques, T. XIII p.* 193, eingerückt worden ist. Aus demselben habe ich diese meine Vermuthung bestätigt gefunden.

Digitized by Google

die durch das ungünstige Urtheil der ersten französischen Physiker in eine unverdiente Vergessenheit gerathen ist.

Bedient man sich aller der 11 in Dulong's und Arago's Versuchen unmittelbar erhaltenen Resultate, um nach der Methode der kleinsten Quadrate M zu bestimmen, so findet man denselben $=5{,}61$. Die dadurch erhaltene Formel

$$Log\, p = \frac{5{,}61\, t}{374{,}27 + t}$$

giebt die Resultate von Dulong's und Arago's Versuchen auf eine befriedigende Weise wieder. Selbst unter dem Siedpunkt stellt sie die Spannung des Dampfs mit einer weit gröfseren Genauigkeit dar, als man es von einer empirischen Formel erwarten sollte, die nur aus Spannungen bei höheren Temperaturen abgeleitet ist. Allein den Anforderungen an eine rein rationelle Formel genügen sie doch nicht in diesem Theil der Thermometerskale, vielleicht wegen fehlerhafter Reduction des Quecksilberthermometers auf das Luftthermometer oder auch wegen Unrichtigkeit der Voraussetzung $\frac{n}{1-m} = \alpha$.

Nimmt man demgemäfs an, es sey $\frac{n}{1-m} = \alpha - \delta$, so mufs indefs δ so klein seyn, dafs man berechtigt ist, in der Entwicklung von $Log \frac{1+\alpha t}{1+(\alpha-\delta)t}$ sich auf die Beibehaltung blofs der zwei ersten Glieder zu beschränken. Aus diesem Grunde kann die Gleichung (4) unter die Form gebracht werden:

$$Log\, p = A \cdot \frac{t}{\frac{1}{\alpha} + t}\left(1 - \frac{kt}{\frac{1}{\alpha} + t}\right),$$

worin $A = 5{,}737$ und $k = 0{,}11$. Die dadurch erhaltene Formel

$$Log\, p = 5{,}737 \frac{t}{374{,}27 + t}\left(\frac{0{,}11\, t}{374{,}27 + t}\right)$$

Digitized by Google

kann wiederum zur Bequemlichkeit der numerischen Rechnung unter die Form gestellt werden:

$$\log p = \frac{5{,}1059\, t\,(420{,}53 + t)}{(374{,}27 + t)^2} \quad \ldots\ldots (6)$$

Die folgende Tafel zeigt einen Vergleich zwischen den vorstehenden Formeln und den Resultaten der Dulong-Arago'schen Versuche [1]):

Temperatur beobacht. mit Queckslb. therm.	Temperatur reducirt auf Luftther.	Beobachtete Spannkraft.	Formel (5). Berechn. Spannkraft.	Formel (5). Fehler.	Formel (5). Entsprech. Fehler i. Temp.	Formel (6). Berechnete Spannkraft.	Formel (6). Fehler.	Formel (6). Entsprech. Fehler i. Temp.	Fehler nach der Formel von: Dulong.	Coriolis.	Tredgold.
23,7	23,65	2,14	2,1557	+0,0157	0,21	2,1815	+0,0415	—0,56	0,73	0,26	0,16
33,3	33,2	2,8705	2,8651	—0,0049	0,05	2,9044	+0,0339	—0,37	0,40	0,04	0,24
49,7	49,45	4,5735	4,5154	—0,0581	0,46	4,5807	+0,0072	—0,06	0,07	0,60	0,69
63,4	63	6,4977	6,4316	—0,0651	0,37	6,5052	+0,0075	—0,04	0,07	0,70	0,66
68,5	68,05	7,3755	7,2963	—0,0792	0,47	7,3738	—0,0017	+0,01	0,2	0,80	0,57
88,5	87,72	11,632	11,624	—0,008	0,03	11,656	+0,024	—0,10	0,1	0,52	0,06
106,8	105,65	17,185	17,178	—0,007	0,02	17,075	—0,110	+0,29	0,4	0,63	0,65
107,4	106,25	17,285	17,395	+0,110	0,29	17,285	0,00	0	0,1	0,28	1,10
110,5	109,30	18,504	18,530	+0,026	0,07	18,386	—0,118	+0,31	0,3	0,58	0,95
118,4	117,0	21,555	21,660	+0,145	0,23	21,405	—0,150	+0,33	0,1	0,26	2,11
124,15	122,6	23,934	24,210	+0,276	0,58	23,831	—0,103	+0,22	0,13	0,15	2,06
	Summe d. Quadrate d. Fehler				1,1055			0,8034	1,0396	2,7046	12,595

1) Vergl. Annalen, Bd. XVIII S. 471. *P.*

Digitized by Google

Schliefslich bemerke ich, dafs als ein Corollar aus dem Angeführten hervorgeht, dafs eine latente Wärme des Wasserdampfs, in dem diesem Worte gewöhnlich beigelegten Sinn, eigentlich nicht stattfindet, sondern dafs das beim Uebergang des Wassers in Dampf beobachtete Verschwinden von Wärme nur davon herrührt, dafs der letztere durch Ausdehnung seine Wärmecapacität vergröfsert. Die latente Wärme mufs sich also quantitativ berechnen lassen in der an sich höchst wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs die specifische Wärme des Wasserdampfs unter constantem Druck gleich sey mit der des Wassers, wenn das Volum des ersteren durch äufsere Kraft auf das des letzteren reducirt wird.

Das Volum des Wasserdampfs kann man im Allgemeinen durch

$$V = \frac{1696(1+\alpha t)}{p}$$

ausdrücken, und bei dem angenommenen Nullpunkt ist es nach Gay-Lussac's Versuchen $=1696$. Wird nun vorausgesetzt, der Dampf sey im Maximo der Dichtigkeit, so mufs hier t die dem p entsprechende Temperatur in der Formel (6) seyn. Betrachtet man nun den Dampf als ein permanentes Gas, und setzt voraus sein Volum bei dem Nullpunkt oder 1696 werde allmälig zu dem Volum 1 zusammengedrückt, so dafs die durch die Zusammendrückung entwickelte freie Wärme fortgehen mufs, so wird die solchergestalt fortgegangene Wärme die latente Wärme des Wasserdampfs seyn. Diefs müfste aber wiederum ganz dieselbe seyn, wie die freie Wärme, welche entwickelt wird, wenn der Dampf in einem Augenblick zu dem Volum $1+\alpha t$ zusammengedrückt wird, wozu ein Druck von 1696 Atmosphären erforderlich ist.

Die latente Wärme mufs folglich durch t in der Formel (6) ausgedrückt werden, wenn in derselben $p=1696$ Atmosphären gesetzt wird. Auf diese Weise berechnet, wird die latente Wärme des Wasserdampfs

Digitized by Google

=569°,77, was nur 19° mehr ist, als der durch Versuche unmittelbar gefundene Mittelwerth von 550°. Da aber ein kleiner Fehler in den Constanten der Formel einen ganz bedeutenden Einfluſs hierauf hat, so darf man an diesem Ueberschuſs keinen Anstoſs nehmen, zumal er geringer ist als die Abweichung der durch verschiedene Experimentatoren unmittelbar erhaltenen Resultate.

II. *Ueber die Formeln zur Berechnung des Volums der Dämpfe unter verschiedenem Druck; von Hrn. de Pambour.*

(*Compt. rend. T. XII p.* 655.)

Die Versuche eines berühmten Physikers [1]) haben das schöne und wichtige Resultat geliefert, daſs die Gase und Dämpfe sich für gleiche Temperaturanwüchse um gleiche Gröſsen ausdehnen; und überdieſs fand er (*on en a conclu en outre que*), daſs die Ausdehnung, für jeden Centigrad des Quecksilberthermometers, 0,00375 des Volums betrage, welches die Gase bei Null und unter demselben Druck einnehmen.

Mit Annahme dieses Resultats für die Punkte zwischen 0° und 100° C., für welche allein er es beobachtet hatte, haben die HH. Dulong und Petit gesucht, ob auch noch über 100° C. das Quecksilberthermometer mit der Ausdehnung der in ein Thermometerrohr eingeschlossenen Luft übereinstimmen werde [2]).

1) *Annales de chimie, T. XLIII an X.*

2) *Recherches sur les lois de la dilatation des solides, des liqui-*

Digitized by Google

Zu dem Ende beobachteten sie in einem System von Versuchen: das Volum P, die Elasticität H, und die mit dem Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur T einer in einem Glasrohr erhitzten Luftmasse, so wie das Volum P', die Elasticität H' und die Temperatur T' derselben Luftmasse, nachdem sie auf die fast unveränderliche Temperatur eines kalten Zimmers herabgekommen war. Nannten sie nun V, was ein bei 0° gleich Eins gesetztes Luftvolum wurde, wenn es ohne Veränderung des Drucks die Temperatur T annahm, und stellten sie überdiefs die mittlere Ausdehnung des Glases zwischen T' und T durch d vor, so leiteten sie aus ihren Beobachtungen die Gröfse V durch nachstehende Formel ab [1]):

$$V=\frac{P\,H}{P'H'}[1+d(T-T')[1+0{,}00375\;T']$$

und endlich folgerten sie aus diesem Volum V die Zahl der Grade, die ein wegen der Ausdehnung des Glases berichtigtes Luftthermometer für eine Temperatur T des Quecksilberthermometers angeben würde, mittelst nachstehender Gleichung:

$$t=\frac{V-1}{0{,}00375}.$$

Mittelst der von ihnen direct beobachteten Werthe der Gröfsen P, H, T und P', H', T', und der Resultate obiger Formeln haben sie eine Reihe Zahlen erhalten, zwischen denen sie eine Interpolation machten, und das Resultat dieser Interpolation haben sie uns in folgender Tafel gegeben [2]).

des et des fluides élastiques 1re *Mémoire, inseré dans les Annal. de physique et de chimie, Vol. II* (1815) *et sur la mesure des temperatures et les lois du refroidissement des corps,* 2me *Mémoire, imprimé séparément* 1818 (*Aug.*). *Annal. de chim. et de phys. T. VII p.* 113 *et* 225.

1) *p.* 8 der zweiten Abhandlung.

2) *p.* 12 der zweiten Abhandlung.

Digitized by Google

Temperaturen angezeigt vom Quecksilberthermometer.	Entsprechende Volume einer gleichen Luftmasse.	Temperaturen angezeigt vom Lufttthermometer, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases.	Temperaturen angezeigt vom Quecksilberthermometer.	Entsprechende Volume einer gleichen Luftmasse.	Temperaturen, angezeigt v. Luftthermom. berichtigt wegen der Ausdehn. d. Glases.
— 36°	0,8650	— 36°	+200°	1,7389	197°,05
0	1,0000	0	250	1,9189	245 ,05
+100	1,3750	100	300	2,0976	292 ,70
150	1,5576	148,70	360	2,3125	350 ,00

Man mufs bemerken, dafs die Experimentatoren, um diese Beziehung zwischen den Graden der beiden Thermometer zu erhalten, keineswegs eine Luftmasse in ein Thermometerrohr einschlossen, die den Punkten des Eischmelzens und Wassersiedens entsprechenden Punkte bestimmten, den Zwischenraum in 100 gleiche Theile theilten, dieselbe Theilung bis 360° fortsetzten, und endlich die Angaben eines so angefertigten und wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Thermometers mit denen eines Quecksilberthermometers verglichen, was ihre Beobachtungen von jedem Werth des Ausdehnungscoëfficienten unabhängig gemacht haben würde; vielmehr verfuhren sie nur so bei ihren Temperaturen unter 0°, nämlich bei —21° und —36°; dagegen machten sie zwischen 0° und 100° keinen Versuch, und für die Temperaturen über 100° benahmen sie sich wie oben angegeben.

Aus der obigen Tafel und der dazu angewandten Rechnung folgt also nur, dafs, wenn man annimmt, die Luft dehne sich zwischen 0° und 100° um 0,375 ihres ursprünglichen Volums aus, und jeder Anwuchs von 0,00375 des ursprünglichen Luftvolums bei 0° heifse ein Grad des Lufttthermometers, die beiden Thermometer die angeführte Relation darbieten, d. h. dafs sie, nachdem man sie in einem Intervall von 136°, von —36° bis 100° zur Coïncidenz gebracht hat, in den ersten 50 Gra-

Digitized by Google

den um 1°,3 auseinanderweichen, und dafs diese Ausweichung immer zunimmt, bis zu 360° des Quecksilberthermometers, wo sie 10° beträgt.

Seitdem die vorstehenden Resultate erhalten wurden, hat ein schwedischer Physiker (*physicien allemand*) Hr. Rudberg, die Fortschritte der Wissenschaft benutzend, eine neue Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der Gase unternommen [1]), und durch eine Reihe von zwölf Versuchen für die Luft den Coëfficienten 0,003646 erhalten. Dieser ist von mehren ausgezeichneten Physikern angenommen worden, und Dulong, welcher kurz vor seinem Tode die Arbeit des Hrn. Rudberg zu untersuchen Gelegenheit hatte, erkannte ebenfalls die Richtigkeit desselben an. Auf sein Urtheil habe ich diesem Coëfficienten in meiner *Theorie der Dampfmaschine* den Vorzug gegeben.

Da indefs die von Petit und Dulong zwischen dem Quecksilberthermometer und dem wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Lufthermometer aufgestellte Beziehung wesentlich auf der Annahme des Coëfficienten $0{,}00375\,t$ beruht, so habe ich auszumitteln gesucht, was für Resultate diese Physiker erlangt haben würden, wenn ihnen zur Zeit ihrer Versuche der Coëfficient von Rudberg bekannt gewesen wäre. Offenbar würden ihre Reductionsformeln alsdann geworden seyn:

$$V_t = \frac{P\,H}{P'H'}[1+d(T-T')](1+0{,}003646\,T')$$

und:

$$t_t = \frac{V_t - 1}{0{,}003646}$$

Es ist also leicht die neuen Volume V_t zu berechnen, wenn man die von Dulong erhaltenen mit dem Factor

1) *Annales de physique et de chimie, par* J. C. Poggendorff (*T. XLI, XLIII, XLIV Année* 1837 *et suiv.*).

Digitized by Google

$$\frac{1+0{,}003646\ T'}{1+0{,}00375\ T'}$$

multiplicirt, und dann kann man aus diesen neuen Volumen, mittelst der zweiten der obigen Formeln, den entsprechenden Werth von t, herleiten, Verfährt man so, und nimmt man für die Temperatur des kalten Zimmers, welche Dulong und Petit als fast beständig angeben, ihren mittleren Werth $T'=17°,60$, wie derselbe aus vier in der ersten Abhandlung beigebrachten Originalversuchen hervorgeht, so erhält man die folgenden Resultate, welche den entsprechenden Gang des Quecksilberthermometers und des wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Luftthermometers, gegründet auf den Coëfficienten 0,003646, angeben:

Temperaturen angezeigt vom Quecksilberthermometer.	Entsprechende Volume einer gleichen Luftmasse.	Temperat. angezeigt vom Luftthermometer, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases.	Temperaturen angezeigt vom Quecksilberthermometer.	Entsprechende Volume einer gleichen Luftmasse.	Temperat. angezeigt vom Luftthermometer berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases.
— 36° C.	0,8687	— 36°	+200° C.	1,7359	201,84
0	1,0000	00	250	1,9156	251,13
+100	1,3646	+100	300	2,0940	300,05
150	1,5549	152 ,19	360	2,3085	358,88

Bei Bildung dieser Tafel haben wir das Luftvolum bei —36° nicht aus dem in der Tafel von Dulong und Petit gegebenen gefolgert, vielmehr dasselbe direct mit Annahme der Coëfficienten 0,003646 hergeleitet, weil wir glauben, dafs die Verfasser der Abhandlung eben so verfuhren, d. h. dafs sie das Luftvolum bei —36° C. aus der Identität der direct für diesen Punkt beobachteten Thermometer und aus dem angenommenen Ausdehnungscoëfficienten herleiteten. Wir müssen auch hinzufügen, dafs wir mit der von den Verfassern angenommenen Ausdehnung des Glases keine Veränderung vorgenommen haben.

Digitized by Google

Aus dieser Tafel ersieht man, dafs, bei Annahme des Coëfficienten 0,003646 die Unterschiede zwischen dem Quecksilberthermometer und dem wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Luftthermometer weit unbeträchtlicher sind als bei Annahme des Coëfficienten 0,00375.

Bezeichnet man nun mit p den Druck des Dampfs auf das Quadratcentimeter, ausgedrückt in Kilogrammen, mit t die Temperatur dieses Dampfs, gemessen mit dem wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Luftthermometer, und mit k den Ausdehnungscoëfficienten der Gase für Grade des Luftthermometers, so wird bekanntlich das Volum des Dampfs bei der Temperatur t und unter dem Druck p ausgedrückt durch die Formel:

$$\mu = 1700 . \frac{1{,}033}{p} . \frac{1+kt}{1+100k} .$$

Macht man also in diesem Ausdruck Gebrauch von dem Coëfficient $k = 0{,}003646$, so mufs man für den Buchstaben t nicht die Temperatur des Luftthermometers, sondern die des Quecksilberthermometers nehmen, die man direct kennt; und daraus wird kein erheblicher Fehler entspringen.

In der That führt man die Rechnung für die hauptsächlichsten Punkte der Skale aus und legt t erstlich die Temperatur des Quecksilberthermometers bei, darauf die des Luftthermometers, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases nach den obigen Resultaten, so bekommt man folgende Tafel:

Digitized by Google

Druck des Dampfs auf das Quadratcentimeter.	Temperatur		Volum des Dampfs, berechnet mit dem Coëff. 0,003646 und der Temperatur	
	am Quecksilberthermometer.	am Luftthermometer, berichtigt wegen des Glases.	des Quecksilberthermometers	des Luftthermometers, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases.
0,1 Kilogrm.	45°,88 C.	45°,88 C.	15022	15022
0,5	80 ,54	80 ,54	3329,6	3329,6
1	98 ,98	98 ,98	1751,3	1751,3
2	120 ,08	120 ,96	925,2	927,2
3	133 ,55	135 ,02	637,8	640,1
4	143 ,68	145 ,59	490,3	492,5
5	151 ,82	153 ,00	399,9	401,0
6	158 ,94	161 ,07	338,8	340,4
7	165 ,16	167 ,25	294,6	296,0
8	170 ,71	172 ,76	261,0	262,2
9	175 ,73	177 ,74	234,6	235,7
10	180 ,32	182 ,30	213,3	214,2
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . .	. . . . .
25 [1])	224 ,59	226 ,09	93,6	93,9
197,68	360 ,00	358 ,88	15,05	15,03

Aus dieser Tafel erhellt, dafs man fast dieselben Resultate bekommt, man mag die Volume nach der einen oder nach der andern Methode berechnen.

Indefs müssen wir hinzufügen, dafs wir, da wir nicht die ursprünglichen Zahlen der Versuche von Petit und Dulong besitzen, sondern blofs die Resultate ihrer Interpolation und den Mittelwerth der Temperatur des kalten Zimmers, der Richtigkeit der Zahlen in dieser Tafel, was die Correspondenz des Quecksilbers und des wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Luftthermometers betrifft, nicht ganz sicher seyn können. Diefs könnte die Sonderbarkeit veranlafst haben, dafs in dieser Tafel die Temperaturen des Quecksilberthermometers, die anfangs kleiner als die des Luftthermometers sind, nahe beim

1) Gränze der Dulong-Arago'schen Versuche.

Digitized by Google

beim Siedepunkte gröfser als dieselben werden; obgleich diefs zum Theil von dem alsdann eintretenden Streben der Flüssigkeit zur Dampfbildung herrühren könnte. Es wären also neue Versuche in dieser Beziehung nothwendig; allein man sieht, dafs man, um sich an die bisher angestellten zu halten, bei den Anwendungen, das unter verschiedenem Druck gebildete Dampfvolum mit dem Coëfficienten 0,003646 unter blofser Benutzung der Temperatur des Quecksilberthermometers berechnen kann, ohne genöthigt zu seyn, diese Temperatur zuvor auf Grade des Luftthermometers zurückzuführen. Diefs Verfahren vereinfacht die Rechnung bedeutend, ohne einen erheblichen Fehler zu veranlassen, und hat uns bewogen, in Erwägung der Unsicherheit, die bei Reduction der Temperatur auf Grade des Luftthermometers stattfindet, demselben den Vorzug zu geben.

Uebrigens ist es ein eigenthümlicher Umstand, dessen Erwähnung hier nützlich seyn kann, dafs man, wenn man, zur Berechnung der Dampfvolume, den Coëfficienten 0,00375 und die Temperaturen des Luftthermometers, berichtigt wegen der Ausdehnung des Glases nach der Tafel von Dulong und Petit, anwendet, für alle Drucke gröfser als Eine Atmosphäre genau zu den in der vierten Kolumne enthaltenen Zahlen gelangt. Wir haben diese Rechnung für alle in dieser Tafel enthaltenen Drucke ausgeführt und in keinem Fall einen Unterschied anders als in den Zehnteln gefunden, und zwar niemals gröfser als drei Einheiten dieser Ordnung. Dieser Umstand rührt sicher davon her, dafs bei der Rechnung die beiden an dem Coëfficienten und an der Temperatur des Luftthermometers begangenen Fehler sich wechselseitig compensiren; allein er hat das Sonderbare, dafs er die Personen, die noch den Coëfficienten 0,00375 beibehalten wollen, der Reduction auf das Luftthermometer überhebt, weil er ihnen gestattet, zur Ausführung dieser Re-

Digitized by Google

duction den Coëfficienten 0,003646 statt des 0,00375 zu nehmen [1]).

1) Nach Vorlesung dieser Notiz in der Pariser Academie hat Herr Regnault versprochen, nächstens eine Reihe directer Versuche zur Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten der Luft und zur Vergleichung der Quecksilber- und Luftthermometer zu unternehmen. — Es wäre zu wünschen, dafs dieser ausgezeichnete Physiker sich dazu des von Dulong und Petit zur Bestimmung der wahren Ausdehnung des Quecksilbers angewandten Verfahrens bedienen wollte, da dieſs Verfahren, wie ich in den Annalen, Bd. XXXXI S. 467 ff., näher auseinandergesetzt habe, wenn alle dabei zu beobachtende Gröſsen wirklich beobachtet werden, mit einem Schlage die wahren Ausdehnungen des Quecksilbers, der Luft und des Glases liefert, Gröſsen, die überdieſs so zusammenhängen, dafs bei den gewöhnlich angewandten Verfahrungsarten die eine nicht ohne die beiden andern gefunden werden kann.

Noch mag hier hinzugefügt seyn, dafs Hr. Pambour, durch die Bemerkung des Hrn. Regnault, es habe schon Rudberg gezeigt, dafs mit Annahme seines Coëfficienten der Unterschied zwischen dem Luft- und Quecksilberthermometer sich bedeutend verringere, zu einer späteren Notiz veranlafst worden ist (*Compt. rend. T. XII p.* 669), in welchem er sagt, dafs er sich nun selbst von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt habe, seine Reductionen indeſs richtiger seyen als die von Rudberg gemachten, da er die für verschiedene Temperaturen geltenden Luftvolume nicht so angewandt, wie sie Dulong und Petit unmittelbar gegeben, sondern nachdem er sie berichtigt habe. Doch meint er seyen neue Versuche unerläfslich. — Man würde übrigens aller Wahrscheinlichkeit nach dieser überhoben seyn, wenn es Dulong und Petit gefallen hätte, das vollständige Detail ihrer Beobachtungen zu veröffentlichen, da die Versuche selbst ohne Zweifel sehr genau angestellt worden.

P.

Digitized by Google

III. *Untersuchung über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper;* von *Victor Regnault.*

(Schluſs von S. 94.)

Erörtern wir nun die in der allgemeinen Tafel enthaltenen Resultate und untersuchen folgweise die einzelnen Abschnitte derselben.

Erster Abschnitt.

Der erste Abschnitt umfaſst die Legirungen, und bietet uns zwei Reihen, *A* und *B*, dar.

Die Reihe *A* besteht aus Legirungen, die bei 100° C. noch weit von ihrem Schmelzpunkt sind. Für alle diese Legirungen ist das Product aus der spec. Wärme in das Atomgewicht beinahe constant. Es schwankt nur von 40,76 bis 42,05. Diese Gränzen sind fast dieselben, welche man bei den einfachen Metallen, den Bestandtheilen dieser Legirungen, findet. Man kann also das Gesetz aufstellen: *Bei einem etwas groſsen Abstand von ihrem Schmelzpunkt haben die Legirungen eine specifische Wärme, die genau das Mittel aus den specifischen Wärmen ihrer Bestandtheile ist.* Die groſse Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den in der letzten Spalte der Tafel nach dem obigen Gesetz berechneten specifischen Wärmen scheint mir dieſs Gesetz auſser allem Zweifel zu setzen.

Die zweite Reihe *B* enthält Legirungen, die bei 100° oder einige Grade darüber schmelzen. Wir finden darin zuvörderst zwei Legirungen aus Blei, Zinn und Wismuth, welche zu denen gehören, die man d'Arcet's (Rose's) *leicht schmelzbare Legirungen* nennt. Die erstere schmilzt bei 120° oder 130° C., die letztere

Digitized by Google

schon bei 97° C. Das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht ist für erstere 45,83, eine bedeutend höhere Zahl, als wir für die Legirungen *A* fanden. Die schmelzbarere Legirung gab ein noch gröfseres Product, nämlich 66 oder das Anderthalbfache von der Zahl, welche bei der ersten Klasse von Legirungen gefunden ward. Die Amalgame gaben mir ebenfalls weit höhere Producte, obwohl die specifische Wärme des flüssigen Quecksilbers zwischen 0° und 100° C. nur das Product 42 liefert, d. h. fast dieselbe Zahl, wie die der Metalle, welche die erste Reihe der Legirungen bildeten.

Alle in der Reihe *B* enthaltenen Legirungen entfernen sich also vollständig von dem angegebenen Gesetz. Diese Abweichung schreibe ich zweien Ursachen zu.

1) Diese Legirungen sind an der oberen Temperaturgränze, von welcher aus man ihre specifische Wärme nimmt, ihrem Schmelzpunkt sehr nahe; folglich ist die gefundene Capacität auf ihrem Maximo.

2) Diese Legirungen erweichen oder entfesten (*désagrègent*) sich fast vollständig bei Annäherung an diese Temperatur; in Folge defs enthalten sie schon fast alle latente Wärme, die ihnen zum Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand nöthig ist. In der That bemerkt man, dafs diejenigen Legirungen, die bei 100° C. am weichsten werden, die stärksten Zahlen für die Producte aus den specifischen Wärmen in die Atomengewichte geben.

Somit findet man für alle Legirungen der zweiten Reihe *B* weit gröfsere Wärmecapacitäten als für die, welche dem Gesetz genügen, welches für die specifischen Wärmen der Legirungen in einem grofsen Abstand von ihrem Schmelzpunkt zu gelten scheint. Wahrscheinlich würden die Legirungen *B* eine weniger grofse Abweichung darbieten, wenn man ihre specifische Wärme blofs zwischen 0° und 50° C. bestimmte. Ich werde diefs ehestens prüfen.

Digitized by Google

Zu bemerken ist, dafs die Legirungen der ersten Art sämmtlich eine specifische Wärme haben, die gröfser ist als die mittlere berechnete. Diefs kann einerseits davon herrühren, dafs der Schmelzpunkt dieser Legirungen immer unter dem Mittel aus den Schmelzpunkten der zusammensetzenden Metalle liegt, und andererseits, dafs die Dichte der Legirungen beständig geringer ist als die mittlere Dichte. Ich glaubte anfangs, dafs der Vergleich der Dichte der Legirungen mit der mittleren Dichte zu einem wichtigen Resultate führen könne, und bestimmte daher diese Dichtigkeiten mit Sorgfalt; allein ich fand nichts Allgemeines, das erwähnenswerth wäre.

Zweiter Abschnitt.

Er umfafst die Oxyde.

Die erste Reihe enthält die Oxyde mit *einem* Atom Sauerstoff. Blei-, Quecksilber-, Mangan-, Kupfer- und Nikkeloxyd geben zu Producten aus ihrer specifischen Wärme in ihr Atomgewicht sehr wenig verschiedene Zahlen. Nur beim Nickeloxyd weicht das Product beträchtlich ab; allein man hat zu erwägen, dafs die specifische Wärme des Nickeloxyds zu hoch ist, weil, wie ich auch bei den Versuchen mit diesem Oxyde angegeben habe, im Moment, wo die poröse Substanz mit Wasser benetzt wird, eine Wärmeentwicklung stattfindet. Das vor der Esse geglühte Nickeloxyd gab eine merklich geringere Wärmecapacität als das einfach geglühte.

Mithin kann man für alle oben erwähnten Oxyde sagen, *dafs ihre specifischen Wärmen sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalten.* Die Abweichungen sind von gleicher Ordnung, wie die, welche ich bei dem Gesetz für die specifische Wärme einfacher Körper gefunden habe.

Bei derselben Reihe *A* finden wir zwei Oxyde, Magnium- und Zinkoxyd, welche für das Product aus der spe-

Digitized by Google

cifischen Wärme in das Atomgewicht (ein Product, welches ich Kürze halber oft *Atomenwärme*, *chaleur atomique*, nennen werde) Zahlen, die zwar unter sich gleich sind, aber sehr abweichen von denen, die wir bei den ersten Oxyden von derselben Formel gefunden haben. In der That sind die Producte 63 statt 72. Diese Oxyde machen folglich eine Ausnahme von dem Gesetz. Ich werde sogleich zu erklären suchen, wovon diese Anomalie herrühre.

Bittererde und Zinkoxyd bieten eine vollständige Isomorphie dar. Es ist merkwürdig, dafs diese Analogie sich auch auf die specifische Wärme erstreckt.

Die Reihe *B* enthält die Oxyde von der Form $R_2 O_3$. In dieser Reihe finden wir ein Oxyd, dessen Atomenwärme weit geringer ist als die der übrigen Oxyde gleicher Zusammensetzung, nämlich Thonerde als Korund und Sapphir. Bei den übrigen Oxyden schwankt die Atomenwärme von 158,6 auf 180, d. h. fast von 8 auf 9. Die Abweichung ist bedeutend; allein doch immer von gleicher Ordnung mit der, welche sich bei einfachen Körpern zeigt. Setzt man also die Thonerde im Zustand von Korund bei Seite, so kann man für die Oxyde $R_2 O_3$ das Gesetz aufstellen, welches für die Oxyde RO gilt.

Man thut wohl zu bemerken, dafs die gröfste Atomenwärme für das Chromoxyd gefunden wurde; allein, wie schon oben angeführt, wurde für diefs Oxyd eine zu starke specifische Wärme erhalten, weil es bei seiner Benässung mit Wasser Wärme entwickelt.

Die Versuche mit dem Colcothar zeigen uns, dafs die Wärmecapacität eines Körpers abnimmt in dem Maafse als das Glühen eine gröfsere Verfestung bewirkt. Diese Wärmecapacität wird endlich der des Eisenglanzes gleich.

Die Reihe *B* zeigt uns zwei vollkommen isomorphe Oxyde mit zwei Atomen Sauerstoff, Zinnsäure und Titansäure. Diese Oxyde haben auch eine vollkommen gleiche Atomenwärme. Die durch Lösen und Glühen

Digitized by Google

bereitete Titansäure gab dieselbe specifische Wärme wie das natürliche Oxyd oder der Rutil.

Ich habe die antimonige Säure in dieselbe Reihe gestellt, obwohl sie eine um $\frac{1}{10}$ gröfsere Atomwärme als die beiden vorhergehenden Oxyde gab. Die Natur dieser Verbindung scheint mir aber noch ganz unsicher zu seyn. Sie könnte sehr wohl, nicht ein besonderes Oxyd, SbO_2 oder Sb_2O_4, seyn, sondern ein verwickeltes Oxyd, $Sb_2O_3 + Sb_2O_5$, ein antimonsaures Antimonoxyd; wirklich kennt man auch bisher keine scharf bestimmte Verbindung der antimonigen Säure.

Die Reihe *D* enthält die Oxyde mit muthmafslich drei Atomen Sauerstoff. Zwei derselben, die Wolfram- und die Molybdänsäure, welche in ihren chemischen Eigenschaften so viele Aehnlichkeit zeigen, haben einerlei Atomenwärme. Indefs könnte diese absolute Identität nur scheinbar seyn, weil die beiden für die Molybdänsäure gefundenen Zahlen mehr von einander abweichen, als es sonst bei meinen Versuchen der Fall ist. Diese Abweichung entspringt aus einem Beobachtungsfehler, den ich nicht einmal berichtigen konnte.

Kieselsäure und Borsäure wurden in dieselbe Reihe gestellt, obwohl es noch nicht bewiesen ist, dafs diefs ihr Ort sey. Müssen diese Säuren als Oxyde mit 3 Atomen Sauerstoff betrachtet werden, so sieht man, dafs bei den Oxyden RO_3 die Producte aus der specifischen Wärme in die Atomgewichte von 103 auf 118,4 oder etwa von 8 bis 9 schwanken.

Alles zusammengefafst, was über die Oxyde von verschiedener Form gesagt worden, glaube ich, kann man das Gesetz aussprechen: *Bei den Metalloxyden von gleicher chemischer Formel verhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt wie die Atomgewichte.*

Diefs Gesetz ist weit entfernt, in aller Strenge für die vom Versuch gegebenen Zahlen zu gelten; allein es gilt innerhalb der Gränzen, wo das analoge Gesetz für

Digitized by Google

die einfachen Körper richtig gefunden wurde. Zwei Oxyde von gleicher Formel scheinen dem Gesetz desto besser zu genügen, je vollkommener ihre Isomorphie ist.

Bittererde und Zinkoxyd einerseits, und Thonerde, als Korund, andererseits, bieten eine gröfsere Abweichung dar. Diese Abweichung ist sogar so grofs, dafs es unmöglich ist, das Gesetz bis so weit auszudehnen. Allein ich glaube, diese Anomalie kann folgendermafsen erklärt werden.

Ein und derselbe Körper kann mehre specifische Wärmen haben, je nach seinem Verfestungszustand. In dem Maafse dieser Zustand zunimmt, nimmt seine Wärmecapacität ab. Die erwähnten Versuche mit dem Colcothar können als Stütze dieses Satzes angesehen werden. Ein Körper, welcher sich sehr verfestet, verliert oft gänzlich seine charakteristischen chemischen Eigenschaften. So wird ein Oxyd, wenn es sich stark verfestet, unlöslich oder wenigstens schwerlöslich in Säuren. Gerade diefs zeigt sich in hohem Maafse bei den Oxyden, die Ausnahmen von dem Gesetze machen [1]). Bittererde und Zinkoxyd sind durch das Glühen, der Korund durch die natürliche Verfestung, in einen Zustand versetzt, in welchem sie sich nur schwierig in Säuren lösen. Ich glaube, dafs diese Körper stärkere specifische Wärmen als die von mir gefundenen annehmen können, und dafs sie dann in das allgemeine Gesetz eintreten.

Ich glaube sogar, dafs diese eine Aenderung der Verfestung entsprechende Aenderung der specifischen Wärme ein dem Chemiker und Physiker wohl bekanntes Phänomen erklärt, ich meine das Erglühen, welches sich plötzlich in gewissen Oxyden zeigt, wenn man sie einer allmälig steigenden Wärme aussetzt. Es tritt dann eine Aenderung in der Moleculardisposition der Körper ein, eine Aenderung in der Verfestung, die sich in den che-

1) Diese Veränderung kann offenbar nicht eintreten bei den Oxyden, die unschmelzbar sind.

Digitized by Google

mischen Kennzeichen kund giebt. In der That, die vor dem Erglühen leicht in Säuren lösliche Substanzen, sind nach demselben schwerlöslich, zuweilen gar unlöslich. Das Erglühen erklärt sich leicht durch eine plötzliche Abnahme der specifischen Wärme, welche aus dem Körper rasch eine bedeutende, zuvor latent gewesene Wärmemenge austreibt. Diese Wärme erzeugt nothwendig, im Moment ihres Entweichens, ein Steigen der Temperatur, welche die Substanz auf einige Augenblicke zum Erglühen bringt, wenn sie durch äufsere Wärme nur bis zum dunkeln Glühen gebracht worden ist.

Man könnte auf dem ersten Blick glauben, es wäre leicht durch den Versuch zu entscheiden, ob diese Erklärung richtig sey. Man brauchte hiezu in der That nur ein Oxyd zu nehmen, das zweier Verfestungszustände fähig wäre, und seine specifische Wärme vor und nach dem Glühen, welches diese Zustandsveränderung herbeiführte, zu nehmen. Die erstere specifische Wärme müfste beträchtlich stärker als die zweite gefunden werden. Dieser scheinbar höchst einfache Versuch bietet aber in der Ausführung grofse Schwierigkeiten dar. Die besagten Oxyde müssen nämlich im Hydratzustande bereitet werden; sie halten alsdann Wasser mit vieler Kraft zurück, und die letzten Antheile dieses Wassers entweichen erst bei einer Temperatur, die der, welche die Verfestungsänderung bewirkt, sehr nahe liegt. Dadurch bleibt man bedeutend unterhalb dieser Temperatur; man hat ein Oxyd, welches Wasser enthält, und wenn man den Augenblick abwartet, wo das Wasser gänzlich entwichen ist, so erhält man eine Substanz, in welcher die Verfestungsänderung gröfstentheils schon eingetreten ist. Fügt man hinzu, dafs die Bereitung dieser reinen Hydrate, wenn man sie, wie zu meinen Versuchen, in bedeutender Menge nöthig hat, eine ungemein langweilige und mühsame Arbeit ist, und man dabei die Substanz immer unter einer, zur genauen Bestimmung ihrer specifischen Wärme wenig

Digitized by Google

günstigen Form erhält: so begreift man, dafs ich, ungeachtet vieler in dieser Absicht unternommenen Versuche, nichts Entscheidendes hervorbringen konnte. Ich werde bald Gelegenheit haben, in einer besonderen Abhandlung die Veränderungen, welche die specifische Wärme eines Körpers durch Abänderungen seines physischen Zustandes erleidet, näher zu untersuchen.

Uebrigens wird man am Schlusse dieser Abhandlung eine Reihe Versuche über die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen und über den Schwefel finden, welche den oben aufgestellten Sätzen zur Stütze dienen. Ueberdiefs ist zu bemerken, dafs die beim Zink- und Magniumoxyd angegebene Anomalie sich weder in den Salzen dieser Oxyde noch in den übrigen binären Verbindungen beider Metalle zeigt.

Dritter Abschnitt.

Der dritte Abschnitt der allgemeinen Tafel enthält die Schwefelmetalle.

Die Reihe *A*, die Schwefelmetalle *RS*, zeigt uns Atomenwärmen, die nur von 73 bis 78 schwanken. Ich nehme das Schwefelkobalt aus, welches uns 71,4 zum Product giebt; allein die für diesen Körper gefundene specifische Wärme ist zu gering, wie ich bereits bemerkte, da das Sulfür eine geringe Menge nicht geschwefelten Metalls enthält. Es ist demnach erlaubt auf die Schwefelmetalle mit einem Atom Schwefel das für die Oxyde erkannte Gesetz aufzustellen: *Bei den Schwefelmetallen mit einem Atom Schwefel verhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt wie die Atomgewichte.*

Die Reihe *B* enthält zwei Schwefelmetalle von der Zusammensetzung R_2S_3, Schwefelantimon und Schwefelwismuth. Für diese Körper sind die Producte aus den specifischen Wärmen in ihre Atomgewichte 186 und 196, d. h. bis auf $\frac{1}{18}$, gleich.

Die Klasse *C* schliefst Schwefelmetalle, RS_2, ein.

Digitized by Google

Die Bisulfüre von Zinn und Molybdän, die in ihrer physischen Beschaffenheit einige Aehnlichkeit darbieten, haben Atomenwärmen, die nur um $\frac{1}{10}$ verschieden sind. Der Eisenkies giebt eine ganz andere Zahl; allein zwischen diesem Sulfüre und dem vorhergehenden ist auch keine Analogie vorhanden. Die Klasse *C* enthält also offenbar Substanzen von ganz unähnlicher Beschaffenheit.

Die Klasse *D* umschliefst zwei Sulfüre, die eine vollkommene Isomorphie darbieten, Schwefelkupfer und Schwefelsilber. Die Producte aus den specifischen Wärmen in die Atomgewichte sind wenig verschieden.

Das für die Oxyde aufgestellte Gesetz gilt also auch für die Sulfüre. Das Maximum der Verschiedenheit der Resultate des Versuchs steigt auf $\frac{1}{10}$.

Vierter Abschnitt.

Er enthält die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle.

Die erste Reihe *A* zeigt uns Chlormetalle von der Formel R_2Cl_2. Man wird vielleicht erstaunen, in dieser Reihe Chlorkalium und Chlornatrium zu finden, da man gewohnt ist, sich diese Chlorüre als RCl_2 zu denken. Allein man wird bemerken, dafs, sowohl in dem gegenwärtigen als in dem folgenden die Salze einschliefsenden Abschnitt, die Producte des Kalis und des Natrons sich, in Bezug auf ihre specifische Wärme, immer den Producten des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls und des Kupferoxyduls anreihen.

Diese beiden letzten Oxyde werden von allen Chemikern als aus 2 Atomen Metall und 1 Atom Sauerstoff bestehend angesehen. Was das Silber betrifft, so führt die specifische Wärme des Metalls dahin, das von Hrn. Berzelius angenommene Atomgewicht durch zwei zu dividiren [1]). Zu dersselben Folgerung wird man durch

1) Die Atomenwärme des Schwefelsilbers wurde =115,8 gefunden, was sehr abweicht von 74,5, dem Mittel aus den von den Sulfuren,

Digitized by Google

die so vollkommene Isomorphie zwischen dem Schwefelsilber und dem Einfach-Schwefelkupfer geführt, da diese Schwefelmetalle sich in mehren Mineralien in allen Verhältnissen ersetzen. Es kann also hienach kein Zweifel übrig bleiben, dafs nicht das Silberoxyd den Oxydulen des Quecksilbers und des Kupfers beigesellt, und, wie letztere, als gebildet aus zwei Atomen Radical und einem Atom Sauerstoff angesehen werden müsse.

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Versuche über die specifischen Wärmen alkalischer Verbindungen führen uns gleichfalls dahin, Kali und Natron als Oxyde, bestehend aus 2 At. Metall und 1 At. Sauerstoff zu betrachten, und folglich das allgemein für die Alkali-Metalle angenommene Atomgewicht durch zwei zu dividiren.

Ich verhehle mir nicht, dafs die Chemiker sich etwas schwierig zu diesem aus den specifischen Wärmen abgeleiteten Schlusse verstehen werden, und dafs sie, bevor sie eine so wichtige Aenderung in die chemischen Formeln einführen, die Bestätigung derselben durch andere Thatsachen abwarten werden. Indefs würde es nicht schwierig seyn, schon jetzt eine grofse Anzahl anzuführen, die zu Gunsten der aufgestellten Meinung sprechen.

In der That weifs man, dafs die Oxyde RO, wie Baryt, Strontian, Kalk, Bittererde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd u. s. w. einander in allen Verhältnissen ersetzen können; allein bisher hat man kein wohl erwiesenes Beispiel von Ersetzung eines dieser Oxyde durch ein alkalisches Oxyd. Man kennt wohl Doppelsalze in bestimmten Verhältnissen, gebildet aus Salzen von Oxyden RO mit den Alkalisalzen; aber man hat noch keine Ersetzungen in irgend welchen Verhältnis-

RS, gelieferten Producten. Eine ganz ähnliche Bemerkung läfst sich hinsichtlich der übrigen Silberverbindungen machen. Diefs sind neue Beweise für die Nothwendigkeit, das Silberoxyd durch zwei zu theilen.

Digitized by Google

sen von diesen Oxyden durch Alkalien, Ersetzungen, welche der wahre Charakter der chemischen Isomorphie sind.

Wir kennen viele Alaune, in welchen die Thonerde vertreten ist durch ein Oxyd von der Formel R_2O_3, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, Mangansesquioxyd. Wir kennen deren andere, in welchen das Kali durch Natron, Lithion, Ammoniak ersetzt ist; allein ich kenne kein einziges, in welchem das schwefelsaure Alkali durch ein Sulfat von RO durch schwefelsaures Magnium- oder Zinkoxyd, Mangan- oder Eisenoxydul ersetzt wäre.

Schwefelsaures und selensaures Silberoxyd sind, nach Mitscherlich, vollständig isomorph mit dem wasserfreien schwefelsauren und selensauren Natron.

Ich hoffe dieser Arbeit die specifischen Wärmen von Kalium und Natrium hinzuzufügen, da sie unter diesem Gesichtspunkt interessant zu kennen sind; allein bisher bin ich bei dem Versuch durch Schwierigkeiten aufgehalten, die in der Natur dieser Metalle liegen, die ich indefs zu überwältigen hoffe.

Die Chlormetalle R_2Cl_2 von der Reihe *A* zeigen uns Atomwärmen, die nur von 155 bis 163 schwanken, während ihre Atomgewichte von 733 bis 2974 gehen.

Die Reihe *B* mit den Chlormetallen RCl_2 zeigen nur Schwankungen von 114 bis 119,5, d. h. von gleicher Ordnung mit denen der vorhergehenden Reihe, während die Atomgewichte von 701 bis 1737 schwanken. Ich schliefse das Manganchlorür aus, welches 112,5 zum Product gegeben hat, da dieses, wie oben erwähnt, zum Theil zersetzt war.

Die Reihe *C* enthält die flüssigen und flüchtigen Chloride RCl_4, nämlich Zinn- und Titanchlorid. Die Producte aus den Atomgewichten in die entsprechenden specifischen Wärmen sind 239,1 und 227,6, Zahlen, die etwa um $\frac{1}{17}$ von einander abweichen, während die Atomgewichte 1189 und 1621 sind.

Digitized by Google

Die Reihe *D* zeigt zwei flüssige und flüchtige Chlorüre von der Formel R_2Cl_6, nämlich Phosphorchlorür und Arsenchlorür. Die Producte der Atomgewichte in die specifischen Wärmen sind 360 und 399.

Die Reihe *A'*, die Brommetalle R_2Br_2, zeigt uns Bromkalium und Bromsilber, welche zu Atomwärmen 166 und 173 haben, während ihre Atomgewichte 1468 und 2330 sind. Das Bromnatrium gab die Zahl 175,6, eine zu grofse Zahl, weil diefs Bromid Carbonat enthielt.

Die Reihe *B'* enthält nur ein einziges Bromid RBr_2, Bromblei, welches als Atomwärme die Zahl 121 gab.

Die Reihe *A''*, mit den Jodüren R_2J_2, zeigt uns Atomwärmen, die von 162,5 bis 180,5 gehen, während die Atomgewichte von 1869 bis 4109 schwanken.

Die Reihe *B''* enthält Bleijodid PbJ_2 und Quecksilberjodid HgJ_2, deren Atomenwärmen sind 122,5 und 119,4.

Das aufgestellte Gesetz gilt also für Chlor-, Brom- und Jodmetalle von gleicher Formel, innerhalb der Näherungsgränzen, wo es sich für die Oxyde, Sulfure und einfache Körper bewährt fand.

Fünfter Abschnitt.

Der fünfte und letzte Abschnitt der Tafel enthält die aus Metalloxyden und Sauerstoffsäuren gebildeten Salze.

Die Reihe der aus Basen mit zwei Atomen Radikal gebildeten Nitrate, welche das salpetersaure Kali, Natron und Silberoxyd enthält, zeigt in den Atomwärmen nur eine Schwankung von 297 bis 305, während die Atomgewichte von 1068 bis 2129 gehen.

Das salpetersaure Baryt ist von Nitraten, die aus Oxyden RO bestehen, das einzige in der Tafel. Salpetersauren Strontian vollkommen trocken zu erhalten gelang mir nicht.

Die Reihe *C* enthält geschmolzenes phosphorsaures

Digitized by Google

Kali und phosphorsaures Natron, $P_2O_5 + 2R_2O$, deren Atomwärmen $=382$ und 395.

Ueber die anderen phosphor- und arsensauren Salze sage ich vor der Hand nichts, weil jede Reihe nur eine einzige Substanz enthält.

Die Reihe der schwefelsauren Salze zeigt uns zunächst das Kali- und Natronsalz $SO_3 + R_2O$, deren Atomwärme, 207,4 und 206,2, fast gleich sind.

Die Reihe der schwefelsauren Salze $SO_3 + RO$ zeigt für eine Schwankung in den Atomgewichten von 759 bis 1896, eine von 164 bis 168 in den Atomwärmen.

Die Reihe *G* der borsauren Salze zeigt uns zunächst das Kali-, und das Natronsalz $B_2O_6 + RO$, deren Atomenwärme 321 und 301 sind, folglich um $\frac{1}{15}$ abweichen, und dann das Kali- und das Natronsalz $R_2O_6 + 2R_2O$, deren Atomenwärme 219,5 und 212,6.

Endlich zeigt uns die Reihe *J* der kohlensauren Salze das Kali- und das Natronsalz $CO_2 + R_2O$, deren Atomwärme 187,0 und 181,6, und die Salze von der Form $CO_2 + RO$, deren Atomwärmen von 131,5 bis 138 gehen, während die Atomwärmen von 631 bis 1232 schwanken.

Die Reihe *J* enthält eine grofse Zahl von Versuchen über den kohlensauren Kalk in verschiedenen Zuständen. Diese Versuche bieten viel Interesse dar, in sofern sie uns bei einer und derselben Substanz fast eben so grofse Unterschiede, wie bei verschiedenen Körpern einer selben Gruppe zeigen, Unterschiede, vermöge welcher die obigen Gesetze aufhören streng zu seyn.

Kalkspath und Arragonit haben mir keinen merklichen Unterschied in ihrer specifischen Wärme gezeigt; denn für den Kalkspath gab das Mittel aus sieben Versuchen 0,20858 und für strahligen Arragonit das Mittel aus fünf Versuchen 0,20850.

Bei gewissen körnigen Marmorarten und bei der Kreide trifft man indefs beträchtliche Schwankungen. Die Kreide gab für die specifische Wärmen 0,21485, eine gröfsere als die vorhergehenden; und eine Varietät von

Digitized by Google

weifsem körnigen Marmor, in welcher ich weder Thonerde noch Bittererde fand, gab eine specifische Wärme von 0,21585. Das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht ist für den Kalkspath und Arragonit 131,6 und für den weifsen Marmor 136,2. Diese Zahlen bilden fast die Extreme in der Reihe der kohlensauren Salze. Ein einziges derselben, Spatheisenstein, gab ein stärkeres Product; allein man weifs, dafs diese Substanz niemals rein ist, ein Theil des Eisenoxyduls darin immer durch Kalk oder Bittererde ersetzt ist.

Die Untersuchung der in dem fünften Abschnitt enthaltenen Salze führt uns zu einem ganz ähnlichen Gesetz, wie wir bei den früheren Abschnitten auffanden.

Aus der bisherigen Erörterung der in unserer Tafel enthaltenen Körpergruppen geht hervor, dafs man für jede derselben ein ähnliches Gesetz aufstellen kann, wie für die einfachen Substanzen gefunden wurde. Diefs Gesetz kann so ausgesprochen werden: *Bei zusammengesetzten Körpern, die ein gleiches elektro-negatives Element enthalten und gleiche atomistische Constitution besitzen, verhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt wie die Atomgewichte.*

Diese Gesetze, ich wiederhole es, genügen den Resultaten der Erfahrung nicht streng; allein die Abweichungen sind nicht gröfser als bei den einfachen Körpern; sie übersteigen nicht $\frac{1}{10}$ oder höchstens $\frac{1}{9}$.

Bisher haben wir nur die Klassen ähnlicher Verbindungen mit Einem elektro-negativen Element unter einander verglichen; vergleichen wir jetzt auch alle Verbindungen von gleicher chemischer Formel, d. h. vergleichen wir die Oxyde mit den Sulfüren, die Chlorüre mit den Bromüren und Jodüren, die Nitrate mit den Chloraten u. s. w.

Die Oxyde RO gaben als mittleres Product aus ihren specifischen Wärmen in die Atomgewichte die Zahl 71,9,

Digitized by Google

71,9, die Sulfüre von derselben Formel, RS, die Zahl 74,5; beide sind wenig verschieden.

Die Oxyde R_2O_3 geben als mittleres Product 169,7, die Sulfüre von gleicher Formel dagegen 191. Hier ist der Unterschied gröfser, steigt aber nicht über $\frac{1}{9}$. Die Uebereinstimmung ist gröfser, wenn man von den Oxyden R_2O_3 nur die beiden betrachtet, welche entsprechende Sulfüre haben. So fand ich für:

Antimonoxyd	172,4	Schwefelantimon	186,2
Wismuthoxyd	179,2	Schwefelwismuth	195,9.

Bei den Sulfüren ist das Product immer gröfser als bei den entsprechenden Oxyden.

Die Chlorüre R_2Cl_2, verglichen mit den Bromüren R_2Br_2 und Jodüren R_2J_2 zeigen uns als Atomwärmen:

Chlorüre 158,6 ; Bromüre 169,7 ; Jodüre 167,4

wenig verschiedene Zahlen.

Vergleicht man unter sich die Verbindungen eines selben Metalls mit Chlor, Brom und Jod, so findet man:

Chlorkalium	161,2	Chlorsilber	163,4
Bromkalium	166,2	Bromsilber	173,3
Jodkalium	169,4	Jodsilber	180,4.

Zu bemerken ist, dafs das Product aus der Wärmecapacität in das Atomgewicht gemeiniglich für diejenigen Verbindungen am gröfsten ausfällt, deren Atomgewicht am schwersten ist. So ist es gröfser bei den Sulfiden als bei den Oxyden, gröfser bei den Jodüren als bei den Bromüren, gröfser bei diesen als bei den Chlorüren. Dieſs rührt vielleicht daher, dafs die Dichtigkeit dieser Verbindungen weniger rasch zunimmt als ihr Atomgewicht.

Bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden von der Formel RCl_2 hat man:

Chloride 117,0 ; Bromide 121,0 ; Jodide 120,95.

Die salpetersauren Salze, verglichen mit den chlorsauren, geben:

Digitized by Google

Salpetersaures Kali 302,5. Chlorsaures Kali 321,0. Der Unterschied beträgt nur $\frac{1}{15}$.

Die salpetersauren Salze N_2O_5+RO können verglichen werden mit den phosphorsauren P_2O_5+RO. Es gab nämlich:

Salpeters. Baryt 248,8 ; Metaphosphors. Kalk 248,6.

Die phosphorsauren und arsensauren Salze können unglücklicherweise nicht mit einander verglichen werden. Diejenigen, deren specifische Wärme ich bestimmt habe, weichen in dem Verhältnifs der Basen von einander ab.

Das chromsaure Kali, verglichen mit dem schwefelsauren, zeigt einen Unterschied, der aber nicht $\frac{1}{9}$ übersteigt. Es gab nämlich:

Schwefelsaures Kali 207,4 ; Chromsaures Kali 229,8.

Vielleicht ist es erlaubt, die schwefelsauren Salze SO_3+R_2O mit den borsauren $B_2O_6+2R_2O$ zu vergleichen, wenn man letztere so schreibt: BO_3+R_2O. Dann findet man:

SO_3+R_2O . . 206,8 ; BO_3+R_2O . . 216,0.

Dann kann das schwefelsaure Bleioxyd mit dem borsauren verglichen werden, indem man hat für das

schwefelsaure 165,4 ; borsaure 165,5.

Diese Erörterung führt uns dahin, dem Gesetz der zusammengesetzten Körper eine noch gröfsere Allgemeinheit zu geben, und es folgendermafsen aufzustellen:

Bei allen zusammengesetzten Körpern von gleicher atomistischer Zusammensetzung und ähnlicher chemischer Zusammensetzung stehen die specifischen Wärmen im umgekehrten Verhältnifs der Atomgewichte.

Diefs Gesetz umschliefst, als besonderen Fall, das Dulong-Petit'sche Gesetz für die einfachen Körper, und wird innerhalb derselben Gränzen wie dieses von der Erfahrung bestätigt.

Die Gründe, welche ich in meiner ersten Abhandlung gegeben habe, um begreiflich zu machen, weshalb das Gesetz für die specifischen Wärmen der einfachen

Digitized by Google

Körper nicht streng mit den Angaben der Erfahrung übereinstimmt, lassen sich hier bei dem allgemeinen Gesetz wiederholen.

Die Wärmecapacität der Körper besteht aus deren specifischen Wärmen im eigentlichen Sinn und der Wärme, welche diese Körper im latenten Zustande bei Vergrößerung ihres Volums absorbiren. Das Resultat des Versuchs ist demnach ein zusammengesetztes, bei welchem glücklicherweise die eigentliche specifische Wärme genugsam vorherrscht, um das Elementargesetz nicht vollständig zu verstecken.

Bei unseren Versuchen bestimmen wir die Wärmecapacität aller Körper zwischen denselben Temperaturgränzen, und diese Gränzen nehmen nothwendig auf der eignen Thermometerskale jeder Substanz sehr verschiedene Lagen ein. Um für die specifische Wärme zweier Körper ganz vergleichbare Zahlen zu haben, müßte man wahrscheinlich diese specifischen Wärmen bei sehr verschiedenen Punkten der Skale des Quecksilberthermometers nehmen, z. B. bei Temperaturen, bei welchen diese Körper in ihren physischen und chemischen Eigenschaften die größte Analogie, die vollständigste Isomorphie zeigen.

In der That sehen wir oft einen zusammengesetzten Körper, der bei einer gewissen Temperatur vollkommen isomorph ist mit einem zweiten Körper, bei einer anderen Temperatur eine eben so vollkommene Isomorphie mit einem dritten zeigen.

Um nur ein wohl bekanntes Beispiel anzuführen, so krystallisirt das schwefelsaure Manganoxydul bei einer Temperatur unterhalb 6° C. mit 7 Aequivalenten Wasser in einerlei Form mit der, in welcher das schwefelsaure Eisenoxydul bei gewöhnlicher Temperatur anschießt, bis zu dem Grade, daß ein Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul regelmäßig fortwächst, wenn er, unterhalb 6°, in eine Lösung von schwefelsaurem Man-

Digitized by Google

ganoxydul gebracht wird. Die Lösung dieses selben schwefelsauren Manganoxyduls giebt Krystalle mit 5 Atomen Wasser und von einer mit der ersteren ganz unvereinbaren Form, wenn man sie in einer Temperatur von 7° bis 20° C. hält. In dieser neuen Form ist das schwefelsaure Manganoxydul isomorph mit dem bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten schwefelsauren Kupferoxydul. Zwischen 20° und 30° krystallisirt das Mangansalz mit 4 Aequivalenten Wasser, und seine Krystallform ist verschieden von den beiden ersten, nun einerlei mit der des bei 80° C. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls.

Die (chemischen) Isomorphien eines selben Körpers können sich also vollständig mit der Temperatur verändern. Dieser Umstand mufs nothwendig einen merklichen Einflufs auf die Veränderungen der specifischen Wärme ausüben, und das vorstehende Gesetz mufs desto strenger auf zwei Substanzen anwendbar erscheinen, je vollkommener deren Isomorphie ist.

Körper, welche zwischen den Temperaturgränzen, für die man ihre specifischen Wärmen bestimmt, weich werden, enthalten aufser ihrer specifischen Wärme und ihrer latenten Ausdehnungswärme eine bedeutende Menge ihrer Schmelz oder Entfestungswärme (*chaleur de désagrégation*). Schon als ich die über die Legirungen erhaltenen Resultate erörterte, nahm ich Gelegenheit auf diese Störungsursache hinzuweisen.

Diese langsame und schrittweise Schmelzung derjenigen Körper, die durch den Zustand der Weichheit gehen, macht die Bestimmung der latenten Wärme, die ihrer Zustandsänderung angehört, sehr ungewifs.

Gewisse Körper, besonders Oxyde, besitzen in der Natur, oder nachdem sie stark geglüht sind, einen starken Zusammenhalt, der immer einer bedeutend geringeren specifischen Wärme entspricht. Die chemische Natur der Körper erleidet oft eine vollständige Aenderung.

Digitized by Google

Körper, welche vor der Zustandsänderung oft entschieden basische oder saure Eigenschaften besitzen, werden zuweilen vollständig indifferent. Es ist nicht zu verwundern, dafs eine so vollständige Aenderung in den physischen und chemischen Eigenschaften eine so grofse in der specifischen Wärme mit sich führt, dafs der Körper ganz aus der Klasse tritt, in welche er vermöge seiner Formel natürlich gehört.

Indem ich diese Abhandlung schliefse, füge ich einige Versuche über zwei einfache Körper hinzu, die ich schon in meiner ersten Abhandlung behandelt habe, nämlich über *Kohle* und *Schwefel*. In meiner Abhandlung über die specifische Wärme einfacher Körper habe ich nur eine einzige Bestimmung über die Kohle gemacht, und zwar über Holzkohle, die mit Säuren gereinigt und darauf stark geglüht worden [1]). Ich sagte damals, dafs ich mir vorgenommen hätte, die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen sorgfältig zu studiren; das Resultat dieses Studiums ist es nun, mit dem ich die Academie unterhalten will.

Meine Versuche betreffen:

1) Holzkohle, mit Säuren behandelt und darauf stark geglüht.
2) Thierische Kohle, mit Säuren behandelt, alsdann bis zur guten Weisgluth erhitzt.

Diese Kohle enthielt noch eine beträchtliche Menge Asche. Es gelang, ihr etwas Zusammenhalt zu geben, indem man sie mit Oel tränkte und abermals glühte.

3) Coke, von englischer Kannelkohle. Diese Coke enthielt 0,045 Asche.
4) Coke, von der Steinkohle von Rive de Giers. Diese Coke gab 0,025 Asche.

1) *Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII p.* 54. (Ann. Bd. LI S. 229.)

Digitized by Google

5) Coke von Anthracit aus Wales, 3 Procent Asche gebend.
6) Kohle aus Anthracit von Philadelphia bereitet, gab 5,8 Proc. Asche.
7) Natürlicher Graphit.
8) Graphit aus einem Hohofen, zuvor mit Säuren behandelt.
9) Metalloïdische Kohle aus den Gasretorten.
10) Diamant.

Digitized by Google

No.	*M.*	Blei.	*T.*	*A.*	ϑ.	ϑ'.	$\Delta\vartheta$.	*t.*	Spec. Wärme.
1	14,77 ; *F*	54,77	97,82	462,40	8,04	10,16	1,173	3′	0,24150
2	24,08 ; *F*	88,37	99,05	462,00	18,89	19,34	1,673	$2\frac{1}{2}$	0,26085
3	24,38 ; *K*	54,77	97,25	462,30	12,29	12,14	1,323	2	0,20307
4	37,33 ; *K*	54,77	97,52	462,30	11,95	12,30	1,814	2	0,20171
4	36,76 ; *K*	54,77	97,52	462,20	13,42	12,45	1,731	2	0,20001
5	44,21 ; *K*		97,10	462,30	12,89	12,74	1,731	2	0,20338
5	44,21 ; *K*		96,85	462,20	13,38	13,20	1,689	2	0,20007
6	73,63 ; *K*		97,25	462,30	13,59	13,64	2,771	2	0,20156
6	73,63 ; *K*		97,40	462,30	13,74	14,00	2,763	2	0,20064
6	73,63 ; *K*		97,25	472,30	12,05	12,00	2,813	2	0,20081
7	59,65 ; *F*		98,42	462,25	12,84	14,24	2,331	2	0,20187
8	35,40 ; *F*	54,77	97,82	462,30	12,14	12,14	1,714	3	0,19815
8	35,23 ; *F*	54,77	97,52	462,30	12,66	12,90	1,682	3	0,19590
9	58,74 ; *D*		98,42	462,25	14,76	13,79	2,414	2	0,20360
10	61,66 ; *K*		97,91	462,40	9,70	10,94	1,864	$2\frac{1}{2}$	0,14809
10	61,66 ; *K*		97,91	462,30	10,59	10,05	1,789	$2\frac{1}{2}$	0,14580
10	61,66 ; *K*		98,42	462,30	10,31	9,75	1,806	$2\frac{1}{2}$	0,14614
10	61,66 ; *K*		97,90	462,40	8,77	9,45	1,864	2	0,14738
10	61,66 ; *K*		97,25	462,45	6,65	5,55	1,873	2	0,14781
10	61,66 ; *K*		98,06	462,45	8,63	8,10	1,831	2	0,14600

Digitized by Google

In der folgenden Tafel sind diese Resultate vereinigt:

Thierische Kohle	0,26085	0,26085
Holzkohle	0,24150	0,24150
Coke von Kannelkohle	0,20307	0,20307
- - Steinkohle	0,20171	
	0,20001	0,20085
Kohle v. Anthracit aus Wales	0,20338	
	0,20007	0,20171
- - aus Philadelphia .	0,20156	
	0,20064	
	0,20081	0,20100
Graphit, natürlicher	0,20187	0,20187
- aus Hohofen	0,19815	
	0,19590	0,19702
- - aus Gasretorten	0,20360	0,20360
Diamant	0,14809	
	0,14580	
	0,14614	
	0,14738	
	0,14781	
	0,14600	0,14687.

Diese Versuche liefern für die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen sehr abweichende specifische Wärmen, die zu dem Atomgewicht dieser Substanz anscheinend nicht die mindeste einfache Beziehung darbieten [1]).

Beinschwarz und Holzkohle liefern die stärkste Wärmecapacität; allein der Versuch ist wegen der grofsen Porosität dieser Substanzen etwas unsicher.

Die durch Calcination der Steinkohlen und Anthracite erhaltenen Kohlen weichen in ihren Wärmecapacitäten wenig ab vom natürlichen und künstlichen Graphit.

1) Die kleinen Mengen von Asche, die in verschiedenen Arten dieser Kohle enthalten sind, können deren Wärmecapacitäten etwas abändern.

Digitized by Google

Und diese Capacität ist weit schwächer als die sehr zertheilte Kohle, von der ich eben sprach.

Endlich hat der Diamant eine noch viel geringere spec. Wärme als der Graphit; sie beträgt nur 0,147 [1]).

Die Kohle bietet uns also das Beispiel eines Körpers dar, dessen Wärmecapacität sehr verschiedener Werthe fähig ist. Die Kohle unterstützt also das oben Gesagte über die Veränderungen, welche die Wärmecapacität der Körper durch Aenderungen ihres Verfestungszustands erleiden kann.

Die Kohle bildet eine vollständige Ausnahme unter den einfachen Körpern; sie genügt nicht dem allgemeinen Gesetz, welches zwischen den specifischen Wärmen und den Atomgewichten existirt. Für den Augenblick sehe ich keinen andern Weg diese Anomalie zu erklären, als anzunehmen, dafs die Kohle, so wie sie in Verbindungen enthalten ist, eine andere specifische Wärme besitzt, als wir für sie im isolirten Zustande finden. Ich habe mir vorgenommen diesen Punkt sorgfältig zu untersuchen, sobald ich mich mit den gasförmigen Verbindungen, die Kohle enthalten, beschäftigen werde.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen habe ich mit dem *Schwefel* unternommen, und dabei dessen Wärmecapacität für verschiedene Zustände und verschiedene Temperaturen studirt. Ich verspare die erhaltenen Resultate jedoch auf eine künftige Abhandlung. Für den Augenblick begnüge ich mich damit, einen Versuch über den weichen Schwefel anzuführen, welchen ich für sonderbar genug halte, um hier schon erwähnt zu werden. Dieser Versuch bestätigt übrigens die Erklärung, die ich oben versucht habe von den, bei gewissen Oxyden, wäh-

1) Die HH. De la Rive und Marcet haben neuerlich (S. Annalen, Bd. LII S. 147) Versuche über die specifische Wärme des Diamants gemacht, und dabei eine noch kleinere Zahl gefunden, nämlich 0,1192; ihre Versuche wurden nach der Erkaltungsmethode angestellt.

Digitized by Google

rend des Calcinirens eintretenden Erglühens, zu geben. Ich schreibe dieſs Erglühen bekanntlich einer plötzlichen Aenderung der specifischen Wärme des Körpers zu.

Der weiche Schwefel hat mir erlaubt einer solchen Aenderung der Wärmecapacität gleichsam beizuwohnen.

Bekanntlich erhält man den Schwefel weich, wenn man ihn in einem Tiegel bei 180° bis 200° C. schmilzt, bei welcher Temperatur er sehr zähe wird, und dann in recht kaltes Wasser gieſst. Der somit rasch erkaltete Schwefel bleibt mehre Tage weich; allein mit der Zeit nimmt er wieder seinen gewöhnlichen Zustand an.

Weicher Schwefel, der zwischen Flieſspapier getrocknet und darauf mehre Stunden neben concentrirter Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe gehalten worden, wurde in ein Messingdrahtkörbchen gethan, dieses in die Darre gebracht, und das Thermometer mit seinem Behälter in die mittliche Oeffnung gebracht, so daſs es also vollständig vom Schwefel umhüllt war.

Das stationäre Maximum, auf welches an dem Tage, wo ich die erwähnten Versuche machte, das Thermometer, immer stieg, gleichviel welche Substanz im Korbe enthalten war, betrug etwa 98° C.

Verfolgt man bei den Versuchen mit dem weichen Schwefel den Gang des Thermometers der Darre, so sieht man dieses, wenn es sich dem Maximo nähert, weit rascher steigen als gewöhnlich. So ging das Thermometer in einer oder zwei Minuten von 93° auf 98° über, eine Temperatur, welche es bei den gewöhnlichen Versuchen erst nach sehr langer Zeit erreicht, und auf welcher es dann stehen blieb. Dieſs Maximum war bald überschritten; das Thermometer zeigte folgweise 99°, 100°, 101°, 103° ..., 105° ..., 108°, endlich 111° C., obwohl die Darre nur durch den Dampf von siedendem Wasser erhitzt ward. Zwei bis drei Minuten lang blieb das Thermometer auf 110° stehen, dann sank es auf 98°, das ge-

Digitized by Google

wöhnliche Maximum, auf welchem es sich nun fortdauernd erhielt.

Nach Herausnahme aus der Darre hatte der Schwefel seine Natur vollständig geändert; er war sehr hart geworden, sehr zusammengesunken, die einzelnen Stücke waren stark aneinandergekittet, da die Temperatur, welcher der Schwefel ausgesetzt worden, seinem Schmelzpunkt sehr nahe kam.

Wir haben hier das sonderbare Beispiel eines Körpers, der mittelst äufserer Wärme auf die Temperatur 98° C. gebracht, sich selbst bis 110° C. erhitzt, dadurch, dafs eine gewisse Wärmemenge, die zuvor im latenten Zustand war, freiwillig entweicht.

Sehen wir nun, wovon man diese Wärmeentwicklung herleiten kann. Man kann zwei Ursachen angeben:

1) Der weiche Schwefel enthält einen Antheil Schmelzwärme, die beim Gestarren plötzlich entweicht. Nothwendig erzeugt diese Wärme, im Moment, wo sie frei wird, eine Erhöhung der Temperatur des Körpers. Diese Ursache wirkt sehr wahrscheinlich auf die beobachtete Erscheinung ein; allein ich halte sie für unzureichend, die ganze Wärmeentwicklung bei derselben zu erklären.

2) Der Schwefel besitzt im Zustand seiner Weichheit eine gröfsere Wärmecapacität als im gewöhnlichen Zustand. Der weiche Schwefel befindet sich übrigens im Zustande eines instabilen Gleichgewichts; er kehrt bei gewöhnlicher Temperatur langsam in seinen normalen Zustand zurück; wenn er aber bis nahe an 100° C. erhitzt wird, so geschieht diese Umwandlung sehr rasch, plötzlich, und bedingt, vermöge einer Aenderung der specifischen Wärme, die Entweichung einer bedeutenden Wärmemenge.

Diese zweite Ursache ist es, der man meines Erachtens das beobachtete Phänomen zuschreiben mufs. Für den Augenblick begnüge ich mich mit dem eben Gesag-

Digitized by Google

ten, da ich mir vorgenommen habe, bald auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und in der mehrmals angekündigten Abhandlung alle Erscheinungen dieser Art im Detail zu studiren.

VI. *Ueber die Ursache der Unterschiede zwischen dem Absorptionsvermögen polirter und geritzter Metallblättchen, und über deren Anwendung auf die Vervollkommnung der Wärmereflectoren;*

von Hrn. Macedonio Melloni.

(*Compt. rend. T. XII p.* 375.)

In der letzten Abhandlung, welche ich die Ehre hatte in der Academie zu lesen, war oft die Rede von Metallscheiben, deren Temperatur, vermöge ihrer absorbirenden Wirkung auf die Wärmestrahlen, allmälig stieg. Dabei unterliefs ich nicht zu bemerken, dafs die Metalle und andere Substanzen, die fähig sind, glatt und glänzend zu werden, beständig so zubereitet wurden, dafs ihre Oberflächen matt und ohne Politur waren. Diefs war eine wesentliche Bedingung für unsere Versuche; denn dabei mufste die Diffusion getrennt werden von der eigentlichen Reflexion, um, mit einiger Aussicht auf Erfolg, den damals in's Auge gefafsten Gegenstand zu verfolgen. Wenn man, statt immer matte und unebene Platten anzuwenden, bald polirte, bald unpolirte nimmt, so zeigen die Wärme-Absorptionen der Platten, unter sich verglichen, sehr sonderbare Resultate, die ich nun kurz auseinandersetzen werde.

Eine Messingscheibe, deren Oberfläche noch roh und körnig ist, erhitzt sich unter der Wirkung einer Wär-

Digitized by Google

mestrahlung stärker als eine wohlpolirte Scheibe von gleicher Substanz. Ein Metallgefäfs mit rauher Oberfläche, voll heifsen Wassers, erkaltet andererseits weit rascher als ein Gefäfs von polirtem Metall. Diese Erfahrung hat eine grofse Anzahl Physiker zu der Annahme verleitet, dafs die kleinen Spitzen und Rauhheiten der Oberfläche das Absorptions- und Emissionsvermögen der Körper vergröfseren. Schon in einer früher der Academie mitgetheilten Note [1]) habe ich zu beweisen gesucht, dafs das *Emissionsvermögen* der Körper nicht abhängt von dem Grade der Politur oder Rauhheit ihrer Oberflächen; jetzt will ich zeigen, dafs dasselbe von dem *Absorptionsvermögen* gilt. Ehe ich indefs zu den experimentellen Beweisen übergehe, mufs ich bemerken, den Sinn meiner Behauptungen nicht zu mifsverstehen; sie erstreckt sich nicht auf die Thatsache selbst, die ich keineswegs läugne, sondern auf die bis jetzt davon gegebene Erklärung. Nimmt man sonach durch Smirgel oder mit der Feile einem Körper seine Politur, so dafs er eine rauhe und matte Oberfläche bekommt, so ändert man wohl ganz sicher die Wärmemenge, die dieser Körper in einer gegebenen Zeit von einer Wärmestrahlung absorbirt, und die Veränderung kann so weit gehen, dafs die Erwärmung des Metalls auf das Doppelte oder Dreifache ihres früheren Betrages steigt; allein dennoch behaupten wir, dafs die Rauhheit oder Politur nichts mit der Erzeugung des Phänomens zu thun hat, vielmehr die bei der Absorption der Metallfläche eingetretene Veränderung aus einer ganz anderen Ursache entspringt. Hier nun die Versuche, die diefs beweisen.

Man stelle vor ein gutes Thermoskop folgweis ein geritztes, mattes, und ein polirtes, spiegelndes Kupferscheibchen, beide auf Seite des Thermoskops wohl geschwärzt, und lasse auf ihre Vorderfläche eine und dieselbe, durch eine Steinsalzlinse concentrirte Wärmestrah-

1) Vergl. Annalen, Bd. XXXXV S. 57.

Digitized by Google

lung fallen: dann beobachtet man, was wir so eben gesagt, dafs die geritzte Scheibe sich stärker erwärmt als die polirte. Eben so verhält es sich mit polirten und unpolirten Scheiben von Stahl, Zinn, Silber, Gold und jedem anderen zu einer Scheibe ausgehämmerten oder ausgewalzten Metall. Wiederholt man aber den Versuch mit zwei Platten von Weifsblech, einer stark gehämmerten (*fortement battue à petits coups de marteau*) und einer im natürlichen Zustand gelassenen, so ist die Erwärmung derjenigen, welche eine ebene und spiegelnde Oberfläche besitzt, immer stärker als die der anderen, deren Oberfläche weniger glänzend und voller Beulen ist. Noch mehr! nimmt man zwei Platten von Gold oder von Silber, geschmolzen und langsam erkaltet, eine mit der schönen Politur, die man ihr mit Oel und ausgeglühter Kohle (*charbon de braise*) ertheilen kann, die andere, anfangs eben so polirt, aber darauf mittelst einer Reihe mit dem Diamant gezogener Striche matt gemacht, so gewahrt man mit Erstaunen, dafs gerade das Entgegengesetzte von dem gewöhnlichen Fall geschieht, d. h. dafs die geritzte Fläche sich weniger als die polirte und glänzende Platte erwärmt [1]).

Wenn man aber durch Fortnahme der Politur das Absorptionsvermögen bald verstärken, bald schwächen kann, so ist klar, dafs die erzeugte Veränderung nicht,

1) Gold und Silber sind hiezu unumgänglich, weil beim Kupfer oder jedem anderen oxydirbaren Metall die geritzte Fläche sich viel schneller als die andern mit einem Schleier von Oxyd bedecken würde, welcher das Absorptionsvermögen bedeutend erhöhen und nicht mehr erlauben würde zu unterscheiden, was den verglichenen Einflüssen der Politur und Ritzung angehört. Aus demselben Grunde mufs man sich hüten das Gold oder Silber mit der Feile oder mit Smirgel rauh zu machen, weil dabei, trotz wiederholter Abwaschungen, immer eine mehr oder weniger beträchtliche Spur von heterogenen Substanzen an dem Metall sitzen bleiben, und so auf die unoxydirbare Oberfläche denselben Effect ausüben würde, als die Oxydation auf eine Platte von Kupfer oder jedes andere an der Luft veränderliche Metall.

Digitized by Google

wie man gewöhnlich annimmt, aus der Bildung von Punkten oder Rauhheiten entspringt, durch welche etwa eine gröfsere Wärmemenge eindränge, sondern von Veränderungen der Oberflächen-Schichten in ihrer Härte oder Elasticität; denn es leidet keinen Zweifel, dafs nicht die Operationen, durch welche man eine Platte matt oder glänzend macht, zu gleicher Zeit gezwungene Verschiebungen der Moleküle bewirkt, Verschiebungen, welche die integrirenden Theile auf eine stabile Weise einander bald näher, bald ferner bringen, und das Metall mehr oder weniger hart und elastisch machen, je nach seiner anfänglichen Consistenz und der Methode, die man angewandt, um seiner Oberfläche einen mehr oder weniger entschiedenen Grad von Rauhigkeit oder Politur zu geben.

Was den Sinn der Wirkung betrifft, so ist nach dem eben Gesagten klar, dafs das Absorptionsvermögen in dem Maafse abnimmt als die Härte oder Elasticität der Platte zunimmt. In der That besitzt das Weifsblech, wenn es durch Hämmern gehärtet worden, ein schwächeres Absorptionsvermögen als in seinem natürlichen Zustande. Diese Schwäche rührt nicht von der vollkommneren Politur her; denn man kann dem gehämmerten Blech sehr wohl eine viel geringere Politur als dem andern geben, ohne dadurch sein Absorptionsvermögen stärker zu machen als das des nicht gehämmerten. Es ist also in der That die gröfsere Härte, welche dem gehämmerten Blech das geringere Absorptionsvermögen verleiht. Das Kupfer, welches durch Auswalzen polirt worden und demgemäfs eine wahre Härtung erhalten hat, erhöht sein Absorptionsvermögen, wenn es geritzt wird, weil die Ritzen die weniger harten Theilchen des Innern blofs legen, und den stehen gebliebenen Theilen der gehärteten Oberflächenschicht, die zuvor durch gegenseitige Zusammendrückung eingezwängt waren, gestatten sich abzuspannen und in die entstandenen Lücken auszudehnen. Die ausgegossene und langsam erstarrte Silber- oder Goldplatte, die eine

Digitized by Google

schwache Politur erhalten hat, erhält dagegen durch das Ritzen ein geringeres Absorptionsvermögen, weil die Diamantenspitze einen Theil des weichen Metalls comprimirt und demselben eine gröfsere Härte giebt.

Der Einfluſs, welchen der Zustand der Härte oder Elasticität der Metallplatten auf die Wärmeabsorption ausübt, tritt augenscheinlich in einer Thatsache hervor, die mir von Hrn. Saigey mitgetheilt worden, und von Hrn. Obelliane, Famulus an der polytechnischen Schule und der Facultät der Wissenschaften zu Paris, bestätigt ist. Dulong hatte zwei groſse Hohlspiegel verfertigen lassen, von gegossenem Metall, vollkommen auf der Drehbank abgedreht und polirt. Beim Experimentiren mit diesem Apparat fand er zu seinem Erstaunen denselben weniger wirksam als ein Paar andere, weit kleinere, mit dem Hammer getriebene Spiegel, die sich seit langer Zeit unter den Instrumenten der Facultät befanden. Man wuſste damals nicht, wovon man diese Anomalie ableiten sollte; man vermuthete nur, daſs sie von einer Verschiedenheit in der Qualität des zur Bereitung der beiden Apparate angewandten Kupfers herrührte. Gegenwärtig sieht Jedermann, daſs es eine unmittelbare Folge unserer Grundsätze ist. Die abgedrehten Spiegel waren nothwendig weniger gehärtet, und folglich weniger elastisch als die ausgehämmerten Spiegel; sie muſsten also eine gröfsere Menge Wärme absorbiren und eine geringere reflectiren. Um also gute Wärmereflectoren zu haben, ist es nicht genug ihre Oberflächen zu poliren, sondern man muſs auch die Metallplatte, aus welcher sie verfertigt werden, stark härten, in der Weise, daſs man dem Metall gleichzeitig eine regelmäſsige Oberfläche, die möglichst schönste Politur und einen hohen Grad von Härte und Elasticität verleiht [1]). Diese Folgerung, die

1) Der groſse Einfluſs, welchen Härte und Elasticität der Oberflächen-Schichten auf die Reflection der Wärme an Metallen ausüben, und

Digitized by Google

die sich, nach Analogie, aus unseren früheren Versuchen über das Ausstrahlungsvermögen polirter und geritzter Oberflächen herleiten liefs, war dem Scharfblick des Hrn. Saigey nicht entgangen. Derselbe hat hievon eine sehr glückliche Anwendung gemacht auf die Construction conjugirter Spiegel und anderer zur Reflexion der Wärme bestimmter Apparate.

Die neue Theorie, die den Spitzen ihren vermeintlichen Einfluſs auf die Wärmeabsorption raubt, und denselben an Veränderungen in Härte und Elasticität überträgt, erhält übrigens eine auffallende Bestätigung durch die Beständigkeit, welche man an dem Absorptionsvermögen aller Körper bemerkt, die den Zusammendrückungszustand, welchen man ihren Oberflächenschichten durch irgend welche mechanische Mittel einprägt, nicht zu bewahren vermögen. In der That sehen wir eine Platte von Marmor, Gagat oder Elfenbein im natürlichen Zustande eben so viel Wärme absorbiren, als wenn sie im höchsten Grade polirt oder mit grobem Sand oder Smirgel geschrammt worden ist. Und dieſs rührt davon her, daſs die Verfahrungsarten, durch welche man Rauhheiten erzeugt oder fortschafft, bei diesen Substanzen die Härte und Elasticität der Oberflächenschichten nicht so auf bleibende Weise verändern wie bei den Metallen. Ich füge noch hinzu, daſs ich im Laufe meiner Versuche bei den den Wärmestrahlungen ausgesetzten Körpern niemals eine Veränderung in ihrer Erwärmung habe bemerken können, wenn ich sie mit einem und demselben, aber verschiedentlich feingeriebenen Farbstoff bestrich; hier, wie bei

welcher weit vorwaltender ist als in analogen Fällen beim Licht, rührt ohne Zweifel zumeist von der Natur der Wärme selbst her. Es wäre zu wünschen, daſs er zum Gegenstande einer gründlichen Untersuchung gemacht würde seitens der Mathematiker, die gegenwärtig unter allen Gesichtspunkten die Schwingungsbewegung des Fluidums untersuchen, von dem man die Erscheinungen des Lichts, der Wärme und der chemischen Wirkung der vom glühenden Körper ausgehenden Strahlen ableitet.

Digitized by Google

den Scheiben von Marmor, Gagat und Elfenbein wurde die regelmäfsige Anordnung der Oberflächenpunkte mehr oder weniger stark verändert, ohne eine wahrnehmbare Veränderung in der Härte und Elasticität zu veranlassen.

Als ich die Unzulänglichkeit der bisher angenommenen Theorie über die Wirkung der Unebenheiten auf die Strahlung der Körper nachwies, warf man ein, dafs die Unregelmäfsigkeiten der Oberfläche nothwendigerweise, vermöge der Reflexion, die durch einen gegebenen Punkt gehende Wärmemenge abändern müfsten. Derselbe Einwurf könnte in Betreff der Absorption erhoben werden. Ich bemerke daher zuvörderst, dafs wenn ich von Rauhheiten der absorbirenden oder ausstrahlenden Oberfläche spreche, ich damit blofs die kleinen, durch die Mattheit bewirkten Unregelmäfsigkeiten meine; denn klar ist, dafs bedeutende Hervorragungen oder entschiedene Vertiefungen als wahrhafte Reflectoren wirken und in gewissen Richtungen eine gröfsere Wärmemenge als in andern anhäufen könnten. Ich bemerke überdiefs, dafs es sich hier nicht um ein allgemeines Gesetz, sondern um eine besondere Thatsache handelt. Wenn man gewisse polirte Metallflächen ritzt, so wächst deren Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen. Dieser Zuwachs kann nicht der Reflexion der Spitzen oder irgend einer andern *unmittelbaren Wirkung* der Rauhheiten zugeschrieben werden, weil wir gesehen haben, dafs 1) die Schrammen keinen merklichen Einfluſs auf nichtmetallische Oberflächen ausüben, 2) weil die Wirkung nach der Natur und dem Zustand der angewandten Platte sehr verschieden ist, 3) weil die an der Luft unveränderlichen Metalle, zweckmäfsig zubereitet, eine umgekehrte Wirkung geben, und alsdann die Gegenwart von Rauhheiten das Emissions- und Absorptionsvermögen verringert statt zu verstärken. Diefs letztere Argument scheint uns entscheidend.

Die seit langer Zeit bei geritzten Metallflächen beob-

Digitized by Google

achtete Zunahme des Absorptions- und Ausstrahlungsvermögens stellt also nur einen speciellen Fall vor; die Unveränderlichkeit und die Abnahme dieses Vermögens, welche wir später bei gehörig zubereitetem Marmor und Silber beobachtet haben, sind auch besondere Fälle, so dafs die Veränderungen, welche auf die Politur und Mattheit Absorptions- und Ausstrahlungskraft der Substanzen ausüben, die matt und glänzend zu werden vermögen, nicht den Charakter der Allgemeinheit haben, vielmehr nach der Natur der Körper und dem den Oberflächenschichten eingeprägten Zustand von Moleculargleichgewicht verschieden sind. Indefs gewahrt man die Veränderungen blofs bei den Metallen, und, wie wir wissen, erleiden die Metalle unter dem Einflufs mechanischer Kräfte bleibende Abänderungen im specifischen Gewicht, in der Härte und Elasticität ihrer Oberflächenschichten. Diese Abänderungen sind nun die einzig bekannten Effecte. Schreibt man ihnen die in der Ausstrahlung und Absorption beobachteten Veränderungen zu, so macht man in der That keine Hypothese; man stellt nur das Phänomen unter einer neuen Form hin, indem man Bedingungen angiebt, die vor den in diesem Aufsatz beschriebenen Versuchen unbekannt waren.

Digitized by Google

IV. *Mittel, zur Verstärkung der Wirkung gewöhnlicher Volta'scher Säulen.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Hofr. Muncke.)

— Wenn ich mit Platten von kleiner Dimension und in geringer Menge eine starke Wirkung haben will, so nehme ich Kupfer, nasse Pappe, Zink, nasse Pappe, Kupfer, verbinde beide Kupfer als einen Pol, und Zink als den andern. Legt man eine trockne Pappscheibe zwischen, so lassen sich mehr solche Verbindungen zusammenreihen. So weit ist bekannt, auch dafs man wohlthut, die nassen Pappscheiben vorher zu pressen, damit die überschüssige Säure abläuft, und dafs man durch Pressen der Säule die Wirkung verstärken kann. Weiter aber. Ich überziehe die nassen Pappscheiben (zum Unterschiede der etwa zwischenliegenden trocknen) vor dem Gebrauche, also auch vor dem Netzen, mit Graphit, indem ich sie auf einer Seite mit gewöhnlichem Graphit der Materialisten überstreiche, stark, dann mit etwas schwachem Gummiwasser das zerriebene Pulver blofs mittelst des Fingers ankleben mache, auch wohl trocknen lasse, und nochmals überstreiche. Die mit Graphit überzogene Fläche lege ich an's Kupfer, und verstärke die Wirkung dadurch zum Doppelten, wo nicht zum Vierfachen. Die Pappscheibe reinige ich durch anhaltend auftropfendes oder überfliefsendes Wasser vom Zinksalze, presse sie zwischen Tuchlappen und lasse sie trocknen.

Digitized by Google

V. *Zur Galvanometrie; von F. C. Henrici.*

I.

Die Versuche, welche in neuerer Zeit Hr. Pouillet zur Ermittlung der Gesetze der galvanischen Kette ausgeführt hat (Annal. Bd. XXXXII S. 281), gehören unstreitig zu den vorzüglichsten, welche wir über diesen Gegenstand besitzen. Die Ergebnisse derselben müssen um so wichtiger erscheinen, da sie mit den Grundsätzen der von Ohm [1]) aufgestellten Theorie in der genauesten Uebereinstimmung stehen. Da indessen die von Pouillet aus seinen Versuchen abgeleiteten Gleichungen zum Theil andere Formen haben, und zum Theil auch weiter gehende Entwicklungen sind, als die von Ohm gegebenen, so wird die Herleitung der ersteren aus den Grundsätzen der Theorie Ohm's, wie sie in den nachfolgenden Zeilen enthalten ist, vielleicht dem einen oder andern Leser dieser Annalen nicht ganz unwillkommen seyn.

1.

Bezeichnen wir mit Q die Gröfse (Quantität) des elektrischen Stromes einer Kette, deren elektromotorische Kraft $=A$, deren Widerstand (oder nach Ohm deren reducirte Länge) [2]) $=R$ ist, und welche durch einen beliebigen Leiter, dessen Widerstand $=r$ ist, geschlossen wird, so haben wir nach Ohm die Gleichung:

$$Q=\frac{A}{R+r}; \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

1) Ohm, die galvanische Kette. 1827.

2) Pouillet nennt (nicht sehr passend) die wirkliche gemessene Länge eines Leiters seine *scheinbare*, seine reducirte Länge dagegen seine *wahre*.

Digitized by Google

welche aussagt, dafs die Gröfse des elektrischen Stromes einer jeden geschlossenen galvanischen Kette gleich ist ihrer elektromotorischen Kraft, dividirt durch die Summe der in ihr vorhandenen Widerstände. Sind Q und R durch Versuche ermittelt worden, so können wir in dieser Gleichung die direct nicht zu bestimmende Gröfse A eliminiren, indem wir für diese diejenige Stromgröfse (Q) in jene einführen, welche die Kette ergiebt, wenn sie ganz ohne (oder auch durch einen unveränderlich mit ihr verbundenen) Zwischenleiter geschlossen wird. Für diesen Fall giebt nämlich die Gleichung

$$(Q)=\frac{A}{R};$$

also ist $$A=(Q)R.$$

Der Werth von (Q) ergiebt sich aus der Combination dieser letzten Gleichung mit der aus (1) folgenden

$$A=Q(R+r),$$

woraus folgt $$(Q)=Q\left(1+\frac{r}{R}\right).$$

Durch Elimination von A in (1) erhalten wir also

$$Q=\frac{(Q)R}{R+r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

welche Gleichung mit der von Pouillet (a. a. O. S. 293 unten) gegebenen identisch ist. Sie dient zur Berechnung von Q für jedes beliebige r.

2.

Setzen wir n gleiche Ketten zu einer Säule zusammen, so haben wir für die Stromgröfse Q_n in dieser Säule die Gleichung

$$Q_n=\frac{nA}{nR+r}=\frac{n.(Q)R}{nR+r}.$$

Sind diese n Ketten oder Elemente aber nicht gleichwerthig, so müssen wir statt $n.(Q)R$ offenbar die Summe der Werthe setzen, welche $(Q)R$ für jedes einzelne Element annimmt. Bezeichnen wir diese Werthe beziehungsweise mit $(Q_1)R_1$, $(Q_2)R_2$, $\ldots.(Q_n)R_n$, so be-

Digitized by Google

kommt der Zähler der letzteren Gleichung die Form: $(Q_1)R_1+(Q_2)R_2+(Q_n)R_n$. Im Nenner derselben, welcher aus der Summe aller in der Säule vorhandenen Widerstände besteht, müssen wir eben so für $n.R$ die Summe der den verschiedenen Elementen zukommenden Widerstände R_1, R_2, ... R_n substituiren. Wir erhalten daher

$$Q_n=\frac{(Q_1)R_1+(Q_2)R_2+\ldots+(Q_n)R_n}{R_1+R_2+\ldots+R_n+r}.$$

Wären (Q_1), (Q_2) .... durch Hülfe einer Bussole von dem Widerstande a ermittelt worden, so dafs dieser Werth in den sämmtlichen R_1, R_2... mit enthalten wäre, während r sich immer auf einen willkührlichen Schliefsleiter bezieht, so müfste offenbar a im Nenner $n$mal wieder abgezogen werden, und dann erhielte man für die *mittelst eben dieser Bussole zu beobachtende* Stromgröfse der Säule

$$Q_n=\frac{(Q_1)R_1+(Q_2)R_2+\ldots(Q_n)R_n}{R_1+R_2+\ldots+R_n-(n-1)a+r}.$$

Diese Gleichung ist die von Pouillet (S. 293 oben) gegebene.

3.

Wenn zwei Stellen des Schliefsbogens einer Kette (oder Säule), welche ursprünglich durch ein Leitungsstück von dem Widerstande r_1 mit einander verbunden sind, noch durch $n-1$ andere Leitungen, deren Widerstände durch r_2, r_3, ... r_n bezeichnet werden mögen, verbunden werden, so haben wir für den Gesammtwiderstand ϱ der aus n verschiedenen Leitern bestehenden Schliefsung nach Ohm die Gleichung

$$\frac{1}{\varrho}=\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_3}+\ldots+\frac{1}{r_n},$$

oder

$$\varrho=\frac{r_1r_2r_3\ldots r_n}{r_2r_3\ldots r_n+r_1r_3\ldots r_n+\ldots+r_1r_2\ldots r_{n-1}}.$$

Digitized by Google

welcher Bruch der Kürze wegen mit $\frac{(r)}{(p)}$ bezeichnet werden mag.

In unserer Gleichung (2) müssen wir nun ϱ für r substituiren, wodurch wir erhalten

$$Q' = \frac{(Q)R}{R+\varrho} = \frac{(Q)R(p)}{R(p)+(r)},$$

wo R sich auf den aufserhalb der Nebenschliefsungen befindlichen Theil der Kette bezieht. Andererseits ist die Summe der Stromgröfsen in den einzelnen Zweigen der mehrfachen Schliefsung der allgemeinen Stromgröfse in der Kette gleich. Nennen wir daher die Stromgröfsen in den einzelnen Schliefsungszweigen beziehungsweise $q_1, q_2, \ldots q_n$, so haben wir

$$q_1 + q_2 + \ldots + q_n = Q'.$$

Nun verhalten sich die Stromgröfsen in den verschiedenen Zweigen zu einander umgekehrt wie die Widerstände derselben (oder direct wie deren Leitungsfähigkeiten); daraus folgt

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{r_1}{r_2}, \quad \frac{q_3}{q_1} = \frac{r_1}{r_3} \ldots \ldots \frac{q_n}{q_1} = \frac{r_1}{r_n};$$

also ist

$$Q' = q_1 + q_2 + q_3 + \ldots q_n = q_1\left(1 + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_1}{r_3} + \ldots + \frac{r_1}{r_n}\right)$$

$$= q_1 r_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \ldots + \frac{1}{r_n}\right) = q_1 \cdot \frac{(p)r_1}{(r)}.$$

Hieraus aber ziehen wir

$$q_1 = \frac{Q'(r)}{(p)r_1} = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_1}.$$

Auf gleiche Weise ergiebt sich auch

$$q_2 = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_2},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$q_n = \frac{(Q)R(r)}{R(p)+(r)} \cdot \frac{1}{r_n}.$$

Digitized by Google

Diese Gleichungen nehmen, wenn sie auf eine Doppelschliefsung angewendet werden, folgende Gestalten an:

$$Q' = \frac{(Q)R(r_1+r_2)}{R(r_1+r_2)+r_1r_2},$$

$$q_1 = \frac{(Q)Rr_2}{R(r_1+r_2)+r_1r_2},$$

$$q_2 = \frac{(Q)Rr_1}{R(r_1+r_2)+r_1r_2}.$$

Bekanntlich steht hier $(Q)R$ für A. Die Gleichungen vereinfachen sich jedoch, wenn wir A mittelst der Gleichung (1) eliminiren, indem wir $A = Q(R+r_1)$ setzen, wo dann Q das unmittelbare Resultat der Beobachtung bei einer einfachen Schliefsung der Kette durch den Leiter, dessen Widerstand $= r_1$ ist, bedeutet. Es läfst sich nämlich dem Nenner obiger Gleichungen die Form

$$(R+r_1)(r_1+r_2)-r_1^2$$

geben, und hiermit erhalten wir sodann

$$Q' = \frac{Q\left(\frac{r_2}{r_1}+1\right)}{1+\frac{r_2}{r_1}-\frac{r_1}{R+r_1}},$$

$$q_1 = \frac{Q.\frac{r_2}{r_1}}{1+\frac{r_2}{r_1}-\frac{r_1}{R+r_1}},$$

$$q_2 = \frac{Q}{1+\frac{r_2}{r_1}-\frac{r_1}{R+r_1}}.$$

Nun ist der Widerstand (oder die reducirte Länge) eines Leiters der wirklichen Länge desselben, dividirt durch sein Leitungsvermögen und seinen Querschnitt, gleich; also ist, wenn wir diese Gröfsen hier beziehungsweise mit L, l_1, l_2; C_1, c_1, c_2; S, s_1, s_2 bezeichnen,

$$R = \frac{L}{CS}, \quad r_1 = \frac{l_1}{c_1 s_1}, \quad r_2 = \frac{l_2}{c_2 s_2}.$$

Substituiren wir diese Werthe in die letzten Glei-

Digitized by Google

chungen, und setzen dann der Kürze wegen mit Pouillet (S. 290)

$$\frac{l_2}{l_1}=k\ ,\ \frac{c_1 s_1}{c_2 s_2}=p\ ,\ \frac{\frac{l_1}{c_1 s_1}}{\frac{L}{CS}+\frac{l_1}{c_1 s_1}}=n,$$

so erhalten wir

$$Q'=\frac{Q(pk+1)}{pk+1-n},$$

$$q_1=\frac{Qpk}{pk+1-n},$$

$$q_2=\frac{Q}{pk+1-n},$$

Gleichungen, welche mit denen Pouillet's (S. 290) identisch sind.

4.

Die allgemeinen Gleichungen des vorigen Artikels führen zur Kenntnifs der Stromgröfse einer aus n einzelnen ungleichwerthigen Ketten durch Verbindung ihrer gleichnamigen Pole zusammengesetzten grofsplattigen Kette, in welcher Zusammensetzung offenbar jede einzelne Kette eine Nebenschliefsung für jede der übrigen bewirkt. Um daher die fraglichen Gleichungen dem vorliegenden Falle anzupassen, dürfen wir in denselben nur für die einzelnen Schliefsleiter wirksame Ketten, denen beziehungsweise die Widerstände r_1 , r_2 , $\ldots r_n$ zukommen, und für die einfache Kette einen allgemeinen Schliefsleiter mit einem Widerstande $=R$ substituiren. Um der bisherigen Bezeichnung treu zu bleiben, will ich jetzt die Buchstaben r_1 , r_2 , $\ldots r_n$ mit R_1 , R_2 , $\ldots R_n$, den Buchstab R mit r und (r) mit (R) vertauschen. Das (Q) der in Rede stehenden Gleichungen ist im vorliegenden Falle auf jede einzelne der zusammengefügten Ketten zu beziehen, so dafs wir setzen müssen

$$A_1=(Q_1)R_1\ ,\ A_2=(Q_2)R_2\ ,\ \ldots A_n=(Q_n)R_n.$$

Mit diesen Bestimmungen erhalten wir nun

Digitized by Google

$$q_1 = Q_1 \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)}, \quad q_2 = (Q_2) \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)},$$

$$\ldots q_n = (Q_n) \cdot \frac{(R)}{(R)+r(p)}.$$

Da der in dem gemeinschaftlichen Schliefsleiter unserer n Ketten vorhandene Strom Q_n die Summe aller in jenen enthaltenen Ströme ist, so haben wir endlich

$$Q_n = [(Q_1)+(Q_2)+\ldots + (Q_n)] \cdot \frac{R_1 R_2 R_3 \ldots R_n}{R_1 R_2 R_3 \ldots R_n + r(R_2 R_3 \ldots R_n + R_1 R_3 \ldots R_n + \ldots)}$$

und diese ist die Gleichung Pouillet's (S. 296) [1]).

Dasselbe Resultat läfst sich auf eine einfachere Weise unmittelbar aus Ohm's Fundamentalgleichung ableiten. Wenn nämlich n gleiche Ketten, für deren jede die Gleichung $Q = \frac{A}{R+r}$ gilt, zu einer einzigen zusammengefügt werden, so besteht für diese die Gleichung

$$Q_n = \frac{A}{\frac{R}{n}+r} = \frac{nA}{R+rn} = \frac{n(Q)R}{R+rn} = \frac{n(Q)}{1+r.n.\frac{1}{R}},$$

Sind aber die n Ketten sämmtlich von ungleichem Werthe, so müssen wir in dem letzten Bruche offenbar statt $n(Q)$ die Summe $(Q_1)+(Q_2)+\ldots+(Q_n)$, und statt $n.\frac{1}{R}$ die Summe $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}+\ldots+\frac{1}{R_n}$ setzen. Dann erhalten wir

$$Q_n = [(Q_1)+(Q_2)+\ldots+(Q_n)] \cdot \frac{1}{1+r\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}+\ldots+\frac{1}{R_n}\right)},$$

und diese Gleichung ist mit der vorigen identisch.

Man könnte endlich auch noch für n zusammengefügte gleiche Ketten

1) Aus den im Obigen enthaltenen Entwicklungen ergiebt sich zugleich, dafs die von Pouillet gebrauchten Buchstaben t_1, t_2, ... und r_1 r_2, ... in seinen verschiedenen Formeln verschiedene Werthe haben, was bei der Anwendung derselben nicht zu übersehen ist.

Digitized by Google

$$Q_n = \frac{n.(Q)R}{R+rn} = \frac{n.(Q)R^n}{R^n+r.nR^{n-1}}$$

setzen, und hätte dann, zu ungleichen Ketten übergehend, statt $n(Q)$, wie vorhin, $(Q_1)+(Q_2)+\ldots+(Q_n)$, statt R^n aber das Product $R_1 R_2 \ldots R_n$ und statt $n.R^{n-1}$ die Summe der n Combinationen ohne Wiederholungen zur $(n-1)^{\text{ten}}$ Klasse der n Gröfsen R_1, R_2, $\ldots$ R_n zu substituiren, woraus ebenfalls die gesuchte Gleichung hervorgeht.

Befinden sich unter unsern n Ketten m gleichwerthige, denen die Buchstaben (Q_m) und R_m entsprechen mögen, so nimmt unsere Gleichung offenbar folgende Form an:

$$Q_n = \frac{P.R_1 R_2 \ldots R_{n-m} R_m^m}{R_1 R_2 \ldots R_{n-m} R_m^m + r\left[SR_m^m + mR_1 R_2 \ldots R_{n-m} R_m^{m-1}\right]}.$$

Wenn man Kürze halber

$$(Q_1)+(Q_2)+(Q_3)+\ldots+(Q_{n-m})+m(Q_m)=P$$

und

$$R_2 R_3 \ldots R_{n-m} + R_1 R_3 - R_{n-m} + R_1 R_n \ldots R_{n-m-1} = S,$$

setzt.

Auch für den Fall, wenn die n Ketten in mehrere Gruppen verschiedener gleichwerthiger zerfallen sollten, ergeben sich die Formeln nach dem Vorigen von selbst.

II.

Die im Vorigen erörterten Grundsätze liefern eine einfache und völlig befriedigende Erklärung der von Hrn. Pohl wiederholt beschriebenen und als mit der elektrischen Contacthypothese (man darf jetzt wohl unbedingt sagen Contacttheorie) und überhaupt mit der Theorie der elektrischen Ströme durchaus unverträgliche hervorgehobenen Erscheinungen [1]). Sind die Zinkplatte z und die Kupferplatte k_5 (Fig. 1 Taf. III) einerseits durch einen Kupferdraht o_1 und andererseits durch mehrere alternirende Flüssigkeitsschichten und Kupferplatten $f_1 k_1 f_2 k_2 f_3 k_3 f_4 k_4 f_5$ mit einander leitend verbunden, und sind

1) Annal. Bd. XXXXVI S. 595, Bd. L S. 497.

Digitized by Google

gleichzeitig die Kupferplatten k_1 und k_4, k_2 und k_3 durch die Kupferdrähte o_2 und o_3 mit einander verbunden, so mufs die durch den Contact der heterogenen Metalle bei a hervorgerufene elektrische Bewegung von z durch f_1 nach k_1 übergehen. Hier bieten sich denselben zwei Wege dar, der eine durch f_2 und der andere durch den Kupferdraht o_2 hindurch. Der elektrische Strom wird sich daher theilen, und zwar nach dem Verhältnifs der Leitungsfähigkeit beider Leitungswege. Es springt von selbst in die Augen, dafs der Widerstand der Flüssigkeit f_2 gegen den des Drahtes o_2 ausnehmend überwiegend ist, und dafs daher der Strom wenig geschwächt von k_1 nach k_4 übergehen wird. Hier angelangt, bieten sich demselben zwei Leitungen von gleichem Widerstande, nämlich einerseits f_4 und andererseits f_5, dar. Der Strom mufs sich daher in zwei andere von halber Gröfse zerspalten, der eine von diesen beiden durch f_5 nach k_5 und von da, in der ursprünglichen Bewegung nach z, der andere aber durch f_4 nach k_3, und von da, fast ungeschwächt, durch o_3 nach k_2 übergehen. So geht also die alternirende Richtung der in den verschiedenen metallischen Nebenschliefsungen vorhandenen Ströme aus Ohm's Theorie als etwas Nothwendiges hervor, und man mufs es, der Meinung von Hrn. Pfaff [1]) entgegen, fremdartigen störenden Einwirkungen zuschreiben, wenn die Erscheinungen sich in besonderen Fällen nicht in der angeführten Weise darstellen. Von elektrischen Ladungen der eingeschalteten Metallplatten kann das Phänomen nicht hergeleitet werden, da diese in allen galvanischen Combinationen stets nur eine Schwächung der normalen Wirkung, durch Erzeugung secundärer Ströme von entgegengesetzter Richtung, hervorbringen [2]).

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 463.

2) Ich darf hier wohl an den dritten Abschnitt meiner Abhandlung: „Ueber die Elektricität der galvanischen Kette," zu erinnern mir erlauben.

Digitized by Google

Die vorgetragene Erläuterung ruht, wie man sieht, im Wesentlichen auf dem durch Pouillet's Versuche völlig bewährten Grundsatze, dafs ein elektrischer Strom, welchem zu gleicher Zeit mehrere Leitungswege dargeboten werden, sich über diese nach dem umgekehrten Verhältnifs ihrer Widerstände (oder dem directen ihrer Leitfähigkeiten) ergiefst. Die Theorie weifs daher von keiner Unbestimmtheit in dem Falle, wenn zwei solche Leitungswege gleiche Leitfähigkeiten besitzen. Eine solche Unbestimmtheit dennoch behaupten, wie Hr. Pohl es thut [1]), heifst in der That nichts Anderes, als eine Theorie, welche längst durch die sorgfältigsten, zu ihrer Prüfung unternommenen Versuche in allen ihren Aussagen bestätigt worden ist, absichtlich ignoriren. Es ist aber wahrlich schwer einzusehen, welcher Gewinn der Wissenschaft aus einer Vertauschung der elektrischen Ströme mit Hrn. Pohl's Polaritäten sollte erwachsen können!

Die oben im dritten Artikel enthaltenen Formeln verhelfen uns zu einer Bestimmung der in allen Leitungszweigen unserer Kette vorhandenen Stromgröfsen. Abstrahiren wir zunächst von der Nebenschliefsung o_2, so haben wir zwischen k_3 und k_2 zwei Leitungswege, den durch die Flüssigkeit f_3 und den durch den Kupferdraht o_3. Bezeichnen wir, wie früher, die allgemeine Stromgröfse der Kette bei einfacher Schliefsung durch das System $f_1 k_1 f_2 k_2 f_3 k_3 f_4 k_4 f_5$ mit Q, und bei angebrachter Nebenschliefsung durch o_3 mit Q', so haben wir

$$Q' = \frac{Q(R+r_1)(r_1+r_2)}{R(r_1+r_2)+r_1 r_2},$$

wo r_1 sich auf f_3, r_2 auf o_3, und R auf die aufserhalb der Doppelschliefsung befindliche Leitungstrecke $k_3 f_4 k_4 f_5 k_5 o_1 z f_1 k_1 f_2 k_2$ bezieht.

Führen wir nun die zweite Nebenschliefsung o_2 ein, so müssen wir zuerst die jetzt in Frage kommenden Wi-

1) Annalen, Bd. L S. 500 oben.

Digitized by Google

derstände, nämlich den Gesammtwiderstand r'_1 des die erste Doppelschliefsung enthaltenden Systems

$$f_2 k_2 \begin{Bmatrix} f_3 \\ o_3 \end{Bmatrix} k_3 f_4$$

und den Widerstand r'_2 der Leitung o_2 ausmitteln. Der erstere setzt sich offenbar aus den Widerständen von $f_2 k_2$ und $k_3 f_4$, und dem Widerstande der Doppelschliefsung $\begin{Bmatrix} f_3 \\ o_3 \end{Bmatrix}$, welcher letztere $= \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$ ist, durch Addition zusammen. Für die endliche Stromgröfse Q'', wie sie, beim Stattfinden der zwiefachen Doppelschliefsung, in der Leitungsstrecke $k_4 f_5 k_5 o_1 z f_1 k_1$ vorhanden ist, haben wir nun

$$Q'' = \frac{Q\,(R + r_1)(r' + r'_2)}{R'(r'_1 + r'_2) + r'_1 r'_2},$$

wo R' sich auf die so eben genannte Leitungsstrecke $k_4 f_5 k_5 o_1 z f_1 k_1$ bezieht.

Die Stromgröfsen in den einzelnen Schliefsungszweigen sind jetzt ohne Schwierigkeit zu berechnen. Zuerst haben wir für die Stromgröfsen q'_1 und q'_2 in den zuletzt besprochenen Leitungen $f_2 k_2 \begin{Bmatrix} f_3 \\ o_3 \end{Bmatrix} k_3 f_4$ und o_2, mit Hülfe der Gleichungen $Q'' = q'_1 + q'_2$ und $\frac{q'_2}{q'_1} = \frac{r'_1}{r'_2}$, die Werthe

$$q'_1 = Q'' \cdot \frac{r'_2}{r'_1 + r'_2}, \quad q'_2 = Q'' \cdot \frac{r'_1}{r'_1 + r'_2}.$$

Die Erstere dieser Stromgröfsen q'_1 ist nur in $f_2 k_2$ und in $k_3 f_4$ wirklich vorhanden, da sie sich auf die Doppelleitung $\begin{Bmatrix} f_3 \\ o_3 \end{Bmatrix}$ nach dem umgekehrten Verhältnifs der Widerstände ihrer beiden Zweige vertheilt. Wir haben daher, da r_1 und r_2 diese Widerstände vorstellen, für die Stromgröfsen q_1 und q_2 in den beiden Zweigen f_3 und

Digitized by Google

o_s, mit Hülfe der Gleichungen $q'_1 = q_1 + q_2$ und $\frac{q_2}{q_1} = \frac{r_1}{r_2}$, die Werthe.

$$q_1 = q'_1 \cdot \frac{r_2}{r_1 + r_2} \quad , \quad q_2 = q'_1 \cdot \frac{r_1}{r_1 + r_2} .$$

Es versteht sich übrigens von selbst, dafs der Widerstand eines irgendwo angebrachten Multiplicators oder Wasserzersetzungsapparates dem Widerstande des betreffenden Leitungsstücks zugerechnet werden müsse.

Aus dem Vorgetragenen geht, übereinstimmend mit Hrn. Pfaff's Versuchsergebnissen [1]), evident hervor, dafs der elektrische Strom der in Rede stehenden Kette (nicht minder auch der einer jeden andern beliebig eingerichteten) durch jede eingeführte Nebenschliefsung an Gröfse zunimmt. Diese Zunahme der allgemeinen Stromgröfse eines galvanischen Elements durch Nebenschliefsungen wird nun im Allgemeinen noch vergröfsert, wenn die oben betrachteten, in den flüssigen Leiter eingeschalteten Kupferplatten abwechselnd durch Zinkplatten so ersetzt werden, dafs daraus eine regelmäfsige Schichtung $z_1 f k_1 z_2 f k_2 \ldots z_n f k_n$ entsteht, worin z_1 und k_n, k_1 und z_n etc. etc. leitend mit einander verbunden sind. Eben dieses hat Hr. Pohl neuerlichst [2]) durch Versuche nachgewiesen, darin aber ebenfalls irrigerweise ein Argument gegen die Contacttheorie und gegen die Existenz elektrischer Ströme zu finden geglaubt. Folgendes mag dazu noch als Erläuterung dienen.

In der Berührungsstelle a (Fig. 2 Taf. III) entsteht eine nach z_1 gerichtete elektrische Bewegung, welche, in z_1 angelangt, durch f_1 nach k_1 und von da zum überwiegend gröfsten Theile durch b nach z_2 übergeht. Eben so entsteht in b ein elektrischer Strom von einer mit der des

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 481.

2) Ebend. Bd. L S. 497.

Digitized by Google

des vorigen übereinstimmenden Richtung. Beide vereinigt theilen sich in z_2, wo sie zwei Leitungen von gleicher Güte f_2 und f_3 antreffen, in zwei gleiche Hälften; wir finden also an jeder Stelle des galvanischen Systems die von beiden Elementen ausgehenden Ströme vereinigt. Beide Elemente wirken daher nicht nur als Nebenschliefsungen verstärkend auf einander, sondern ihre elektromotorischen Wirkungen summiren sich auch noch. Es hat nicht die geringste Schwierigkeit, diese Betrachtung auf eine gröfsere Zahl von Elementen auszudehnen. Hr. Pfaff hat, von gleichen Ansichten geleitet, zu diesem Allen die unzweideutigsten experimentellen Beweise geliefert, und auch die Fälle hervorgehoben, in welchen die elektrische Strömung in einem Leitungsbogen durch Schliefsung eines andern Paares vermindert, vernichtet oder gar umgekehrt wird [1]), was immer dann geschieht, wenn nicht ein dem bereits geschlossenen zunächst liegendes oder ein durch eine gerade Zahl von Paaren von demselben getrenntes, sondern ein durch eine ungerade Zahl von Paaren von demselben getrenntes inneres oder äufseres Paar mit jenem zugleich geschlossen wird; in welchem Falle dann offenbar zwei einander direct entgegengesetzte elektrische Ströme erzeugt werden, welche, wenn sie von gleicher Gröfse sind, sich in ihren Wirkungen nach aufsen gegenseitig aufheben, sonst aber mehr oder weniger schwächen müssen [2]).

1) Annalen, Bd. XXXXIX S. 473.

2) Hr. Pfaff hat in der angeführten Abhandlung (S. 486 und 493) die interessante Beobachtung einer *sichtbaren* Wasserzersetzung vermittelst einer einfachen Zinkkupferkette mitgetheilt, dieselbe jedoch auf eine Weise zu erklären versucht, mit der ich, nach meinen Erfahrungen im Gebiete dieser Erscheinungen, nicht einverstanden seyn konnte. Dieſs hat mich zu einer experimentellen Untersuchung des fraglichen Gegenstandes veranlafst, welche zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat, mit deren Bearbeitung ich gegenwärtig beschäftigt bin. — [Die Untersuchung, deren der Hr. Verfasser hier gedenkt, ist die in den Ann. Bd. LII S. 387 etc. mitgetheilte. *P.*]

Digitized by Google

In der vorgetragenen Erläuterung habe ich, der Einfachheit wegen, den von der Haupterregungsstelle, der Berührungsstelle der heterogenen Metalle, ausgehenden Impuls blofs nach *einer* Richtung verfolgt. Genau genommen setzt aber jede so erzeugte elektrische Bewegung sich aus einem vorwärts und einem rückwärts wirkenden Impulse zusammen, man mag sich dabei nun den letzteren etwa als ein von der Berührungsstelle ausgeübtes Ansaugen oder als eine rückwärts gehende Erregung von Undulationen denken. Immer haben die durch beide Impulse erzeugten Bewegungen gleiche Richtungen, und es war daher im vorliegenden Falle die Verfolgung der einen vorwärts gerichteten Bewegung hinreichend.

III.

Vor Kurzem hat Hr. Buff die Resultate einiger, unsern Gegenstand betreffenden Versuche bekannt gemacht [1]), und daraus ebenfalls Folgerungen gezogen, welche mit den Grundsätzen der Ohm'schen Theorie nicht verträglich sind.

Zuerst führt Buff an, dafs seine aus 20 Zinkkupferelementen mit destillirtem Wasser zusammengesetzte Säule, und ein einzelnes von diesen Elementen, die Nadel des von ihm angewandten Multiplicators ungefähr um gleich viel abgelenkt habe. Nach Ohm haben wir für die Stromgröfsen in einer einfachen Kette und in einer aus n solchen Ketten zusammengesetzten Säule die Ausdrücke

$$Q_1 = \frac{A}{R+r} \quad , \quad Q_n = \frac{nA}{nR+r} ,$$

worin r sich auf den Multiplicator beziehen soll. Ist r gegen R klein genug, so gehen diese Gleichungen in

$$Q_1 = \frac{A}{R} \quad , \quad Q_n = \frac{nA}{nR} = \frac{A}{R}$$

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXII S. 1.

Digitized by Google

über, und daraus folgt dann $Q_1 = Q_n$. Nun aber sind die von Buff angegebenen Ablenkungen (nicht über 20°) so gering, dafs man allerdings berechtigt ist den Widerstand seines Multiplicators im Vergleich zu dem Widerstande der Säulenglieder für unbeträchtlich zu halten, und es hat demnach Buff's Beobachtung gar nichts Befremdendes. Dafs die Nadel stets gleiche Ablenkungen zeigte, an welcher Stelle der Säule der Multiplicator auch eingefügt werden mochte, ist eine einfache Folge von der Gleichheit der Stromgröfse in allen Querschnitten der Säule.

Die Einschaltung eines Gefäfses mit destillirtem Wasser in den Leitungsbogen, in der Weise, dafs zwei an die äufsersten Platten gelöthete Kupferdrähte in dasselbe eingesenkt wurden, veränderte die Erfolge. Es ergaben sich nun folgende Ablenkungen:

bei 1	Element	10°
- 5	-	15 ,3
- 20	-	19 .

Buff zieht hieraus den Schlufs: *dafs durch Vergröfserung einer Batterie die Fähigkeit eines schlechten Leiters, der die Kette schliefst* (hier des destillirten Wassers), *diejenige Elektricitätsmenge, welche überhaupt erregbar ist, durchzulassen, erhöht werden könne.* Ohm's Theorie giebt dagegen die folgende Erklärung der angeführten Versuchsergebnisse. Dem vorhin Gesagten zu Folge können wir den Widerstand des Multiplicators vernachlässigen. Bezeichnen wir daher jetzt mit r den Widerstand der Flüssigkeitszelle, so findet die Gleichung $Q_n = \frac{nA}{nR+r} = \frac{nQ_1(R+r)}{nR+r}$ hier Anwendung. Bei der erwähnten Einrichtung des Apparats wird r von R nicht sehr verschieden gewesen seyn, und wir dürfen daher, in sofern hier von genauen Messungen überhaupt keine Rede ist, unbedenklich $r = R$ setzen, wodurch unsere Gleichung in

Digitized by Google

$$Q_n = \frac{2n\,Q_1}{n+1}$$

übergeht. Nehmen wir überdiefs die beobachteten mäfsigen Ablenkungen als den entsprechenden Stromgröfsen proportional, und als Einheit der Stromgröfsen die bei 1° Ablenkung stattfindende an, so erhalten wir $Q_1 = 10$ und damit

$$Q_n = \frac{20n}{n+1},$$

also $Q_4 = 16{,}6$ und $Q_{20} = 19$, Zahlen, welche nahe genug mit den von Buff beobachteten übereinstimmen.

Hr. Buff hat seine Säule auch elektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bieten indessen (mit Ausnahme einiger, ohne Zweifel aus der Anwendung unvollkommener Beobachtungsmittel entsprungener Anomalien) nur Bestätigungen der Theorie dar. Buff zieht indessen aus der Wahrnehmung, dafs die Maxima der Spannungen sich auch dann, wenn die Säule durch destillirtes Wasser und selbst durch diluirte Schwefelsäure geschlossen war, an ihren Polen fanden, in Verbindung mit seinen übrigen Ansichten, den durchaus nicht zulässigen Schlufs: *dafs die gröfsere Spannung an den Polen wesentlich sey, um eine bestimmte Quantität von Elektricität in Bewegung zu erhalten.* Denn wie grofs und wie mannigfaltig auch die Unterschiede der elektrischen Spannung in einer geschlossenen Säule seyn mögen, so ist doch erwiesen, dafs der in ihr kreisende Strom überall, in allen ihren Querschnitten, eine vollkommen gleiche Gröfse besitzt. Es kann also von einer solchen localen Anhäufung von Elektricität innerhalb des geschlossenen galvanischen Bogens, welche vermöge ihrer Spannung forttreibend auf die durch die Säule entwickelte Elektricität zu wirken im Stande wäre, die Rede nicht seyn; vielmehr ist das Vorhandenseyn einer besonders starken Spannung an den Polen der Säule nur ein Beweis von einem daselbst vorhandenen bedeutenden Lei-

Digitized by Google

tungswiderstande, dessen *Folge* aber die erhöhte Spannung ist, welche daher als eine elektrische Ladung anzusehen ist. Der Strom der Säule fällt aber dann mit Gewifsheit immer viel schwächer aus, als wenn dieses Hindernifs nicht da wäre, und man kann daher aus dem Vorhandenseyn einer höheren Spannung an den Polen einer geschlossenen Säule stets auf eine bedeutende Schwächung des in derselben circulirenden elektrischen Stromes mit Sicherheit schliefsen [1]).

Hr. Buff hat endlich auch die Wirkung von Zwischenplatten untersucht, welche in den flüssigen Leiter seines galvanischen Apparates eingeschaltet wurden [2]), und dabei Resultate erhalten, welche mit den von andern Physikern gewonnenen übereinstimmen. Die Schlüsse jedoch, welche B. aus denselben zieht, können so wenig mit den Grundsätzen der Ohm'schen Theorie, als mit den neueren Erfahrungen über das Wesen der elektrischen Metallpolarisirung bestehen. Eine detaillirte Erörterung dieses Gegenstandes würde mich hier indessen zu weit führen; auch darf ich sie nach dem, was ich darüber an einem andern Orte [3]) in genügender Ausführlichkeit mitgetheilt habe, für überflüssig halten. Ich will daher hier nur noch wiederholend daran erinnern, dafs die in Rede stehenden Zwischenplatten in zwiefacher Weise auf den elektrischen Strom der Säule einwirken, zuerst durch Verursachung eines namhaften Uebergangswiderstandes, und sodann durch Erzeugung eines secundären, dem primären entgegengesetzten Stromes. Es wäre unstreitig sehr erwünscht, wenn Mittel aufgefunden würden, diese beiden Wirkungen der Zwischenplatten isolirt darzustellen; denn so lange dieses nicht geschehen

1) Ohm's „galvanische Kette" giebt hierüber die befriedigendsten Erläuterungen.

2) A. a. O. S. 7.

3) In meiner bereits angeführten Schrift.

Digitized by Google

ist, müssen Versuche der fraglichen Art für die Theorie offenbar unfruchtbar bleiben.

Schliefslich wünsche ich den im Vorigen enthaltenen Bemerkungen im Interesse der Wissenschaft eine freundliche Aufnahme bei Hrn. Buff, dessen wissenschaftliches Talent ich übrigens auf alle Weise bereitwilligst anerkenne. Ich würde mich glücklich schätzen, wenn dieselben Hrn. B. veranlassen könnten, sich mit einer Theorie zu befreunden, ohne deren Hülfe eine befriedigende Orientirung auf dem ausgebreiteten Gebiete der galvanisch-elektrischen Erscheinungen nicht möglich ist.

VII. *Ueber galvanische Ströme unter gewissen besonderen Verhältnissen und über sogenannte secundäre galvanische Ströme;*

von C. H. Pfaff in Kiel.

(Schluſs von S. 31.)

Vergleichen wir nun diese Erscheinungen mit den Gesetzen, welche die Volta'sche Theorie für die Entwicklung elektrischer Ströme bei Schliefsung von Ketten aufstellt, und nehmen wir zugleich Rücksicht auf die allgemeinen Gesetze der Leitung, wie sie auch schon aus den gewöhnlichen elektrischen Gesetzen sich ergeben haben, so erkennen wir in ihnen gleichsam nur unmittelbare Folgerungen aus diesen Gesetzen; ihre Uebereinstimmung damit ist augenscheinlich, und sie dienen eben damit zur Bestätigung jener Theorie.

Fassen wir zunächst die Erscheinungen der zweiten Reihe von Versuchen in's Auge, so können wir in denselben auf keine Weise, wie Hr. Henrici will, einen Beweis eines mit (diese Annal. a. a. O. und dessen Schrift, S. 95 bis 98) dem primären oder Hauptstrome gleichzei-

Digitized by Google

tig eintretenden secundären, demselben entgegengesetzten und ihn schwächenden Stromes finden, wenn gleich das Eintreten eines solchen Stromes auf andere Weise nachgewiesen werden kann. Vielmehr sind alle unter dieser Kategorie beschriebenen Erscheinungen der Ausdruck jenes Kreislaufes der Elektricität, wie er, der Theorie gemäfs, in jeder geschlossenen galvanischen Kette stattfinden mufs, und sich an die Leiter, die sich ihm auf seinem Wege darbieten, zu vertheilen hat. Es folgt nämlich aus diesen Gesetzen, dafs wenn bei Schliefsung der Hauptkette aus Zink und Kupfer, ein Strom von dem Kupfer zum Zink eingeleitet wird, der von dem Zink nach dem Kupfer in entgegengesetzter Richtung zurückgeht, dieser zurückgehende Strom sich unter die Leiter, die ihm auf diesem Wege sich anbieten, in dem Verhältnisse vertheilen werde, in welchem sie *Leitung gewähren*. Ein Theil dieses Stromes wird also zwar durch die Flüssigkeit unmittelbar gehen, ein anderer Theil dagegen wird nothwendig seinen Weg durch einen der beiden Drähte, welche mit dem Multiplicator verbunden sind, sofort durch diesen, dann den zweiten mit ihm verbundenen Draht nehmen, aus diesem in die Flüssigkeit übergehen, und so endlich sein Ziel im Kupfer erreichen. Hr. Henrici hat auf die Möglichkeit eines solchen Nebenstromes, als Ursache der von ihm beobachteten Ablenkungen, allerdings Rücksicht genommen (S. 97), allein er findet einen entscheidenden Beweis dagegen in dem gänzlichen Ausbleiben der Ablenkung bei der Verbindung der Drähte *a* und *c* mit dem Multiplicator, welche Verbindungsweise vollkommen mit der zwischen *c* und *b* übereinstimmte, einen gleich guten Ableitungsbogen darstellte, und demnach eine eben so grofse Ablenkung hätte geben müssen, wenn überhaupt ein solcher zurückgehender Nebenstrom die Ursache jener Ablenkungen wäre. Hier aber sprechen die Resultate meiner Versuche geradezu gegen die des Hrn. H. In allen dreien

Digitized by Google

Flüssigkeiten brachte nämlich die Combination *ac* eben so gut eine *östliche* Ablenkung hervor, wie die beiden andern Combinationen *ab* und *ac*. Auch scheint mir das Verhältnifs der Stärke der Ablenkungen bei den verschiedenen Combinationen ein neuer Beweis für die von mir gegebene Erklärung. Es mufste nämlich die Ablenkung in dem Falle am stärksten seyn, wo der eröffnete Nebenweg die verhältnifsmäfsig beste Leitung gewährte. Diefs war nun unstreitig bei der Combination *ab* der Fall. Bedenkt man nämlich das aufserordentliche Uebergewicht des Leitungsvermögens der Metalle über das der Flüssigkeiten, so begreift man, dafs von dem zurückgehenden Strom der gröfsere Theil durch den Draht *a*, den Multiplicator und den Draht *b* gehen mufste, da auf diesem Wege, trotz seiner grofsen Ausdehnung, doch gewifs ein geringerer Widerstand stattfand als durch die ganze Schicht Flüssigkeit von *a* bis *b*. Dagegen konnte kein so grofser Theil des Stromes, so wenig bei der Combination *ac* als *bc*, durch den so eröffneten Nebenweg hindurchgehen, da in diesem Falle nur die halbe Strecke der Flüssigkeit, nämlich in dem ersten Falle die Strecke von *a* nach *c*, in dem zweiten die Strecke von *c* nach *b*, sich mit dem metallischen Bogen in den Strom theilen, und da diese halbe Strecke nur den halben Widerstand entgegensetzte, so mufste ein noch einmal so grofser Theil des Stromes wie bei der Combination *ab* durch die Flüssigkeit, und also ein verhältnifsmäfsig geringerer Theil durch den Metallbogen hindurchgehen, wie auch augenscheinlich die viel geringere Ablenkung der Magnetnadel anzeigte. Dafs nun aber in der *Kalilösung bc* doch eine stärkere östliche Ablenkung bewirkte, nicht blofs als *ac*, sogar als *ab*, erklärt sich leicht daraus, dafs sich in *cb* zwei Wirkungen in gleichem Sinn *unterstützten*, in *ab* dagegen, bei zwei einander entgegenstehenden Wirkungen, nur die Differenz derselben zum Vorschein kommt. In der verdünnten Kalilösung brachten nämlich die beiden

Digitized by Google

Drähte *bc*, für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, eine starke *östliche* Ablenkung hervor, welche zu der von der Schliefsung der Hauptkette abhängigen östlichen Ablenkung hinzukam, und diese *verstärkte*, während bei der Schliefsung des Multiplicators durch die Drähte *a*, *b* eine *westliche* Ablenkung eintrat, welche die von der Schliefsung der Hauptkette abhängige *östliche* vermindern mufste. So erklärt sich dann auch, warum in der Kalilösung und der Salmiakauflösung, trotz der ganz ähnlichen Verbindungsart, doch die Combination *cb* eine viel stärker östliche Ablenkung bewirkte als *ac*. Nur in der verdünnten Säure war kein Unterschied zwischen *ac* und *bc*, und *ac* hatte, wenigstens in einem Versuche, einen Grad mehr Ablenkung hervorgebracht; aber gerade in der Säure zeigte auch die Verbindung der Drähte *c* und *b* mit dem Multiplicator keine merkliche *östliche* Ablenkung, folglich konnte auch eine solche nicht verstärkend hinzutreten, so wie auch *ac*, für sich allein mit dem Multiplicator verbunden, keine merkliche westliche Ablenkung zeigte, wodurch die von der Schliefsung der Hauptkette abhängige östliche Ablenkung hätte merklich vermindert werden können.

Die Richtigkeit dieser Erklärung, die mit den Erscheinungen so genau übereinstimmt, wird aber noch weiter durch folgenden Versuch bestätigt. Wenn die Nebenschliefsung durch den Multiplicator einen Theil des zurückgehenden Stromes ableitete, so mufste durch diese Nebenleitung der Strom in der Hauptkette selbst verstärkt werden. So verhielt sich auch wirklich die Sache. Wurde nämlich das Kupfer mit dem Zink durch einen Multiplicator geschlossen, und die Stärke des Stroms durch die Ablenkung der Magnetnadel bestimmt, so zeigte sich diese Ablenkung nun um einige Grade verstärkt, wenn zu der vorher, blofs durch den flüssigen Zwischenleiter stattfindenden Leitung, noch diejenige durch jenen zweiten Multiplicator hinzutrat, mit dessen Enden zwei von den drei

Digitized by Google

Drähten *a*, *b*, *c* verbunden wurden. Einen ganz gleichen Erfolg zeigte der erste Versuch in der fünften Reihe.

Wie nun, mit Hrn. Henrici, diese Erscheinungen aus der Reaction eines mit der Schliefsung der Kette mit dem primären Strome gleichzeitig eintretenden secundären Stromes abzuleiten seyen, ist nicht abzusehen. Hr. Henrici leitet diesen secundären Strom von der Wirkung der, in Folge der von dem primären Strome bewirkten Zersetzung, an den beiden Metallen abgesetzten entgegengesetzten Bestandtheile, vorzüglich aber von dem elektro-positiven (basischen), der am negativen Metalle abgesetzt werde, ab. Allein meines Dafürhaltens sollte dieser Strom gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringen. Denn es müfste, nach den Gesetzen des elektromotorischen Verhaltens des Alkalis und der Säure mit den Metallen, dieser secundäre Strom vielmehr eine entgegengesetzte Richtung, von dem Kupfer nach dem Alkali, dann durch den einen Draht, den Multiplicator, den andern Draht und die Säure nach dem Zink nehmen, und also *vielmehr* eine *westliche* statt einer *östlichen* Ablenkung hervorbringen. Aufserdem spricht der Umstand, dafs mit der Schliefsung der Hauptkette auch augenblicklich jene östliche Ablenkung in ihrer ganzen Stärke eintritt, gegen die Annahme einer solchen Ursache, da ja jene Bestandtheile sich nur allmälig an den beiden Metallen ansammeln. Dafs das gegen den von uns angenommenen *rückwärts gehenden* Strom von Hrn. H. angeführte Argument der Abwesenheit einer Ablenkung bei der Verbindung der Drähte *a* und *c* mit dem Multiplicator gänzlich wegfällt, ergiebt sich ohnedem durch *das wirkliche Daseyn* dieser Ablenkung.

Wir wenden uns nun zu der dritten und vierten Reihe der Ergebnisse unserer Versuche, welche uns neue Beweise für die Richtigkeit unserer Erklärung der zweiten Reihe von Versuchen an die Hand geben.

Wenn bei Schliefsung der Hauptkette, nach der er-

Digitized by Google

sten Nummer in der dritten Reihe von Versuchen, eine continuirliche metallische Leitung von *a*, dem Multiplicator, und *b*, von *a* aus durch einen Metalldraht noch eine neue Leitung nach dem Zink angebracht wurde, so wurde dieser Metallbogen gleichsam ein Theil der Hauptkette; aus allen Theilen dieses Bogens mufste also die positive Elektricität von *a* aus in derselben Richtung wie von dem Kupfer nach dem Zink sich bewegen, folglich mufste auch in eben dieser Richtung die positive Elektricität von *b* durch den Multiplicator nach *a* sich bewegen, und folglich eine *westliche* Ablenkung in der Nadel, um welche der Multiplicator geschlungen war, hervorbringen. Der entgegengesetzte Erfolg mufste eintreten, wenn unter sonst übrigens gleichen Umständen, *b* mit der Hauptkette verbunden wurde; in diesem Falle nämlich mufste sich die positive Elektricität von *b*, in der Richtung von dem Kupfer nach dem Zink, und folglich von *a* durch den Multiplicator nach *b*, demnach in einer entgegengesetzten Richtung, wie in dem vorhergehenden Falle, bewegen, und demgemäfs eine *östliche* Ablenkung hervorbringen. Die Ablenkungen mufsten auch wegen der Gleichheit der Leitung in beiden Fällen einander gleich seyn. Es ist eine nothwendige Folge aus dieser Erklärung, dafs jedesmal der dem Zink näher gelegene Draht bei seiner Verbindung mit der Hauptkette die westliche, der dem Kupfer näher gelegene Draht bei dieser Verbindung die östliche Ablenkung geben mufste, wie auch die Versuche zeigten. Die Verschiedenheit der Stärke in der westlichen und östlichen Ablenkung, unter scheinbar gleichen Umständen der Leitung, scheint eher räthselhaft. Da sich indessen nichts Gesetzmäfsiges hiebei zu erkennen gab, weder in Hinsicht auf die verschiedenen Flüssigkeiten, noch in Hinsicht auf die Richtung der Ablenkungen, so möchte ich diese Ungleichheiten von unvermeidlichen Abänderungen in der Art der Schliefsung ableiten, Abänderungen, welche die Art, wie die

Digitized by Google

Versuche angestellt wurden, mit sich bringen mufsten, mit welchen Abänderungen eine verschiedene Gröfse der Leitung und damit eine verschiedene Stärke des Stromes nothwendig gegeben war.

So ungezwungen sich nun auch die Erscheinungen der zweiten, dritten und fünften Reihe von Versuchen unter die allgemeinen Gesetze der Leitung der Elektricität und der Elektricitätserregung durch wechselseitige Berührung der Metalle im Geiste der Volta'schen Theorie bringen lassen, so bieten dagegen die Erscheinungen der *ersten* und *vierten* Reihe von Versuchen Schwierigkeiten dar, welche sich mir, wenigstens bis jetzt, nicht genügend nach den Grundsätzen jener Theorie heben zu lassen scheinen. Es fragt sich nämlich, wie die blofse Nähe einer *Zinkplatte* einen Kupferdraht, der für sich unwirksam gewesen wäre, in ein positives Metall verwandele, ohne Rücksicht auf die Natur der Flüssigkeiten, in welche die Metalle eingetaucht sind. Wenn das Zink den ihm zunächstliegenden Draht *a* fortdauernd negativ polarisirte, während der dem Kupfer näher liegende Draht *c* und *b* positiv polarisirt würde, so begriffe man, wie ein fortdauernder Strom von dem positiven Drahte *c*, oder *b* nach dem Drahte *a* eingeleitet würde, wovon dann die westliche Ablenkung abhängen würde. Nach dieser Erklärung müfste man dann aber auch eine sich immer wieder erneuernde positive Erregung der Zinkplatte, wie eine negative der Kupferplatte annehmen, die sich durch die Flüssigkeit immer wieder ausgliche. Man würde dann zwei Ströme von entgegengesetzter Richtung anzunehmen haben, einen Strom von *c* oder *b* nach *a* durch den Multiplicator, und einen von dem Zink durch die Flüssigkeit nach dem Kupfer. Da nun in der That das Kupfer gegen alle, sowohl saure als alkalische und neutrale Flüssigkeiten in der Berührung sich, verglichen mit dem *Zink*, immer mehr positiv, das *Zink* mehr *negativ* verhält, so würde in so weit eine genügende Erklärung

Digitized by Google

aus der Contacttheorie sich ergeben, sofern man nicht blofs bei der Erregung der Elektricität durch die Berührung der Metalle unter einander stehen bleibt, sondern zugleich auf die Elektricitätserregung bei Berührung der Metalle mit den Flüssigkeiten Rücksicht nimmt. Räthselhaft bleibt aber alsdann immer noch die *östliche* Ablenkung durch die Combination *cb*. Allein so bestimmt auch dieses Ergebnifs in der ersten Reihe von Versuchen ausgesprochen worden ist, so haben spätere von mir angestellte Versuche diefs nicht bestätigt. Diese späteren Versuche habe ich in der vierten Reihe mitgetheilt, in welcher in allen drei Flüssigkeiten die Combination *cb* gleichfalls *westliche* Ablenkung zeigte, wie diefs eine nothwendige Folge davon ist, dafs der dem Zink nähere Draht *c* sich auch mehr unter dem Einflusse dieses Zinks als *b* befindet.

Eben diese vierte Reihe von Versuchen bot aber noch Erscheinungen dar, welche ein neues Räthsel darbieten, ich meine die im Augenblicke der Oeffnung der Kette eintretende verstärkte Ablenkung der Magnetnadel. Welchen Ursprung hatte dieser sich gleichsam neu entwickelnde Strom. Wäre er in allen Fällen *westlich* gewesen, so würde seine Erklärung keine *neue* Schwierigkeit darbieten. Man würde dann sagen können, dafs der Strom, den je zwei Drähte *ab*, *ac*, *cb* mit einander geben, der während der Schliefsung seinen Weg vorzugsweise oder fast ausschliefslich durch den dicken Kupferdraht, als den viele tausend Mal besseren Leiter, nahm, nach Entfernung desselben seinen Weg nun wieder durch den Multiplicator einschlagen müfste, woraus sich auch genügend erklären läfst, warum eine, wenn auch gleich nur ungemein kurze Zeit verstrich, ehe der Strom wirksam wurde, ehe nämlich die Ablenkung der Nadel begann, weil nämlich durch die vorangegangene so vollkommene Leitung es zu keiner merklichen elektrischen Spannung in den beiden Drähten kommen konnte,

Digitized by Google

Aber räthselhaft bleibt dann die in der Schwefelsäure, nach Oeffnung der Kette eingetretene *östliche* Ablenkung, welche den Gegensatz mit der *westlichen Ablenkung* in Aetzkalilösung bildete. Auf jeden Fall verdienen diese letzteren Versuche nach einem gröfseren Maafsstabe, als den von mir gebrauchten, und in noch mehreren Flüssigkeiten angestellt zu werden, ehe sie für die Theorie benutzt werden können.

Das Hauptresultat, was mit Sicherheit durch die Versuche der zweiten, dritten und fünften Reihe gewonnen, und wenigstens noch nicht ganz allgemein anerkannt worden, ist folgendes:

1) So oft sich ein elektrischer Strom entwickelt, der durch irgend eine Kraft fortdauernd unterhalten wird, und es bietet sich diesem Strome eine mannichfaltige Leitung an, so verfolgt derselbe nicht vorzugsweise den besten Leiter, sondern er vertheilt sich proportional ihrem Leitungsvermögen unter alle Leiter, und bringt seine Wirkungen nach dem Maafse in jedem Theile des zusammengesetzten Leitungsbogens hervor, in welchem jeder Theil leitet.

2) Wenn eine galvanische Kette geschlossen und dadurch ein elektrischer Strom eingeleitet worden ist, so kann durch eine neue Schliefsung ein zweiter neuer, gleichsam ein Nebenstrom eingeleitet werden, der dem ursprünglichen Strome keinen Eintrag thut, und der in seiner Richtung durch das allgemeine Gesetz der elektrischen Leitung, wie es unter No. 1 aufgestellt ist, bestimmt wird.

Digitized by Google

VIII. *Ein Experimentum crucis für die Richtigkeit der Contacttheorie der galvanischen Kette, und für die ökonomische Anwendbarkeit der Kette als bewegendes Princip durch Elektromagnetismus;*

von C. H. Pfaff in Kiel.

In dem XXXXIX. Bande dieser schätzbaren Annalen, S. 511, hat Hr. Prof. Schönbein eine kurze Notiz von einem von Hrn. Grove erfundenen galvanischen Apparat gegeben, der alle bisher gebräuchlichen an Wirksamkeit bei weitem übertrifft, und in welchem Hr. S., freilich durch eine sehr künstliche Erklärung, einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der chemischen Theorie des Galvanismus gefunden zu haben glaubt. Ich ward von dem lebhaftesten Wunsche beseelt, mir einen solchen Apparat zu verschaffen, suchte aber die kostbaren Platinplatten durch platinisirte Kupferplatten zu ersetzen. Es gelang zwar nach Böttger's Methode die Kupferplatten mit einer Platinhaut zu überziehen, aber diese war doch nicht im Stande das Kupfer gegen den Angriff der Salpetersäure zu schützen. Da vernahm ich, dafs man auf eine ingeniöse Weise die Grove'schen Apparate dadurch anfertige, dafs man Porcellan durch Brennen mit einer Platinhaut überziehe, wie denn die Platinisirung des Porcellans bereits längere Zeit bekannt und gebräuchlich ist. Der Apparat, den ich aus Kopenhagen erhielt, war von sehr kleiner Dimension, aber sehr gut gearbeitet, und, wie sich sogleich zeigen wird, von aufserordentlicher Wirksamkeit. Jedes einzelne Element bestand nämlich aus einem kleinen hohlen, unten mit einem Boden geschlossenen Cylinder von 4 Zoll engl.

Digitized by Google

im äufseren Umkreise und 3 Zoll Höhe, aufsen mit einer wohl *polirten Platinhaut*, deren Dicke vielleicht nicht $\frac{1}{1000}$''' seyn mochte, überzogen, deren Oberfläche demnach 12 Quadratzoll betrug. Ich liefs jeden solchen Cylinder mit einem federnden Metallringe versehen, an welchen ein Näpfchen gelöthet war. Zu jedem solchen Porcellancylinder gehörte ein kleiner Thoncylinder von vortrefflichem, gehörig porösem Pfeifenthon, unten gleichfalls geschlossen, und nur etwa $\frac{1}{4}$'' weiter als der Porcellancylinder, so dafs nur ein sehr kleiner Zwischenraum zwischen beiden blieb, den *etwa zwei Quentchen* Flüssigkeit auszufüllen hinreichten. Ich liefs mir nun von dünnem Zinkblech hohle Cylinder von 6 Zoll im Umkreise, $2\frac{1}{2}$ Zoll Höhe verfertigen, die den Thoncylinder nahe umschlossen, und an welche gleichfalls ein Näpfchen gelöthet war. Die Thoncylinder mit ihren platinisirten kleinen Porcellancylindern wurden nun in eine etwas weitere Selterkruke, wie sie eben zur Hand war (statt deren begreiflich ein kleines Zuckerglas eben so gut pafst), hineingestellt, in die Kruke, nach Schönbein's Anweisung, Schwefelsäure, mit 6 Theilen Wasser verdünnt, hineingegossen, wozu auch nur wenig, wegen des geringen leeren Zwischenraums erforderlich war, und nun auch in den Zwischenraum zwischen den Thoncylinder und platinisirten Porcellancylinder doppeltes Scheidewasser gegossen, und zwar nicht bis zur gänzlichen Anfüllung, damit die Salpetersäure nicht überbrausen konnte, so dafs, da der Platincylinder etwas über den Thoncylinder hervorragte, höchstens 6 Quadratzoll der Platinfläche mit der Salpetersäure in Berührung kamen. Die Wirkung eines solchen einzelnen Taschenformat-Elements in Erregung von Magnetismus, und Glühen und Schmelzen von Metall- (Platin-) drähten war in der That aufserordentlich. Mein grofser Elektromagnet, dessen Maximum von Tragkraft durch eine Zink-Kupferspirale von 176 Quadratzoll für jede Platte durch ein Gemisch

Digitized by Google

misch von 15 Th. Wasser, $\frac{1}{12}$ Th. concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,310 erregt, 800 Pfund betrug (vergl. diese Annalen, 1841, No. 2), war nicht im Stande die Kraft dieses kleinen Elements zu erschöpfen. Ich bediente mich daher der hohlen Elektromagnete, welche ich mir zur Prüfung eines von Jacobi aufgestellten Gesetzes für den Elektromagnetismus hatte verfertigen lassen, und von denen in dem folgenden Aufsatze die Rede seyn wird. Diese hohlen Elektromagnete bestanden aus zwei parallel neben einander befestigten hohlen Cylindern von $7\frac{1}{2}$ Zoll engl. Länge und $1\frac{3}{10}$ Zoll Durchmesser, von verschiedener Dicke der Eisenwände, deren dickster 7 Pfund 25 Loth wog, und eine Dicke seiner Wände von $4\frac{1}{2}$ Lin. hatte. Um sie in Elektromagnete zu verwandeln, wurden die oberen Enden mit einer dicken, auf ihre abgeschliffenen Ränder wohl passenden Masse von weichem Eisen geschlossen, und an die unteren Enden der gleichfalls an ihre abgeschliffenen Ränder wohl passende Anker angehängt, der mit seiner Schale, auf welche die Gewichte gelegt wurden, 5 Pfund wog.

Die beiden Cylinder zusammen waren mit 118 Windungen eines eine halbe Linie dicken Messingdrahts umwickelt, dessen Länge 31 Fuſs betrug. Eine von meinen groſsen Zink-Kupferspiralen, mit der bezeichneten verdünnten Säure erregt, entwickelte nur auſser dem Anker und der Schale eine Tragkraft von 4 Pfunden, also im Ganzen von 9 Pfunden. — Das kleine Element dagegen im Anfange, als die verdünnte Säure noch kein Zink aufgelöst hatte, eine Tragkraft von 39 Pfunden, also im Ganzen von 44 Pfunden, bei Fortsetzung der Versuche eine Tragkraft von 41 Pfunden, also im Ganzen von 46 Pfunden. Da die erregte Oberfläche zu der der Zink-Kupferspirale sich ungefähr wie 1 : 18 verhielt, indem ungefähr 10 Quadratzoll des Zinks mit der Flüssigkeit in Berührung kam, die Tragkraft aber in dem Ver-

Digitized by Google

hältnisse von 5 : 1, so verhielt sich also das kleine Element beinahe 100 Mal kräftiger. *Es fiel mir auf*, dafs *bei der Fortsetzung der Versuche*, ganz gegen den *gewöhnlichen Hergang, die Kraft, statt abzunehmen, vielmehr zugenommen hatte.* Die beiden Veränderungen, die hievon die Ursache seyn konnten, konnten einerseits nur die Verwandlung der Salpetersäure in (grüne) salpetrige Salpetersäure, andererseits die Sättigung der Schwefelsäure mit Zinkoxyd seyn. Da fielen mir die früheren Versuche ein, welche ich in meiner Schrift über den Elektromagnetismus bekannt gemacht habe, wo ich bereits den Zinkvitriol wirksamer als verdünnte Säure gefunden, es wurde daher der verdünnten Schwefelsäure eine concentrirte Auflösung von Zinkvitriol substituirt, und zu *meiner grofsen Freude*, aber ohne Ueberraschung, da ich auf Volta'schem Grund und Boden stehe, *fand ich nun die Wirkung verstärkt.* Die Tragkraft war nämlich mit Einschlufs des Ankers und der Schale auf 50 Pfunde gestiegen. Auch im Glühen und Schmelzen dünner Platindrähte zeigte sich das mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zink erregte Element kräftiger als das mit verdünnter Schwefelsäure erregte! Dieser Versuch, ein wahres Experimentum crucis, läfst keine weitere Ausflucht für die chemische Theorie.

Hr. Schönbein fand noch einen Ausweg in dem *Gegenstrome*, der hier wegfallen solle, weil das Wasserstoffgas, das in diesem Sinne das Platin erregen soll, ausgeschlossen ist, indem es zur Reduction der Salpetersäure in salpetrige Säure verwandelt wird; es blieb ihm ja immer noch die chemische Wirkung der Säure auf das Zink übrig.

Aber in unserem Elemente *fehlt aller primitive chemische Proceſs;* zwischen dem Zink und einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Zink sowohl, als zwischen dem Platin und der Säure *fehlt er gänzlich.* — Dagegen kann die Contacttheorie die genügendste Aus-

Digitized by Google

kunft über die wahrhaft erstaunenswürdige Wirksamkeit dieses kleinen Elements geben. Meine Versuche (diese Annalen, 1840, No. 10) haben bewiesen, dafs zwischen dem Platin und der concentrirten Salpetersäure eine aufserordentlich starke elektromotorische Thätigkeit stattfindet, viel stärker als zwischen Kupfer und Zink, ja stärker als zwischen Platin und Zink — ich habe Wochen lang einen Platindraht in concentrirter Salpetersäure gelassen, und immer erhielt ich den gleichen positiven Ausschlag auf Seiten des Platins. Zu der elektromotorischen Thätigkeit des Platins mit dem Zink addirt sich demnach die in gleichem Sinne wirkende elektromotorische Thätigkeit der Salpetersäure mit dem Platin; diejenige des Zinks mit dem schwefelsauren Zink ist höchst schwach, und kommt gar nicht in Betracht; der Zähler A der Quotienten $\frac{A}{L}$ ist also mehr als der doppelte von einem gewöhnlichen Zink-Kupferpaar mit verdünnter Säure, dagegen ist der Nenner L sehr klein, weil Salpetersäure und Zinkvitriolauflösung vortreffliche Leiter sind, und der Zwischenraum so klein ist. Dieses Element ist aber auch von dem höchsten Interesse für den practischen Gebrauch — sie liefert nämlich, was auch Hr. Schönbein bemerkt hat, eine *constante Wirkung*. Nach vollen zwei Stunden ihres Gebrauchs hatte sie nicht im geringsten an Stärke abgenommen, ungeachtet eine Menge von Versuchen über Tragkraft verschiedener Elektromagnete und über Glühen von Metalldrähten angestellt worden waren, ja die Wirksamkeit bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure hatte sogar zugenommen, wovon der Grund aus dem Bisherigen einleuchtet. In den meisten Versuchen war gar kein Aufbrausen der Salpetersäure wahrzunehmen, alles gebildete Salpetergas blieb in der Säure aufgelöst, die allmälig stark grün gefärbt wurde. Am Zink fand ohnedem keine Gasentwicklung statt. Wenn in der That der Elektromagnetismus als bewegendes Princip in An-

Digitized by Google

wendung gebracht werden sollte, woran ich nicht zweifle, so wird diese Art der Construction der galvanischen Kette gewifs den Vorzug erhalten, wegen ihrer compendiösen Form, ihrer relativen Unzerstörbarkeit und ihrer Wohlfeilheit. Noch wurden von mir einige Versuche über die Wirkung mehrerer solcher Elemente angestellt, ohne dafs ich ihnen jedoch aus Mangel an Zeit die gehörige Ausdehnung geben konnte, doch bestätigten sie vollkommen das Uebergewicht der *Auflösung* des *schwefelsauren Zinks*. Wurden zwei solche Elemente so mit einander verbunden, dafs sie *eine Oberfläche* bildeten, die Intensität also dieselbe blieb, aber die Quantität die doppelte war, so nahm allerdings die Wirkung zu, aber bei weitem nicht im Verhältnisse der Vergröfserung der Oberfläche. Jener Elektromagnet trug nämlich bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, Anker und Schale mitgerechnet, 55 Pfund, dagegen mit Zinkvitriol erregt, 57 Pfund. In einem höheren Grade zeigte sich aber die Wirkung verstärkt, als zwei solche Elemente gleichsam eine Säule bildeten, d. h. mit doppelter Intensität, aber einfacher Quantität, wirksam waren. Bei Anwendung von concentrirter Zinkvitriolauflösung trug nun der Elektromagnet 65 Pfund!! bei Anwendung von verdünnter Säure 60 Pfund.

In Rücksicht auf Zersetzung des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers verhielt sich dieser Apparat, wie bereits Schönbein angegeben hat. Ein einzelnes Element bewirkte eine nur unbedeutende Wassersetzung; hiebei wirkte aber auch der eigentliche Elektromotor nicht, da in diesem Falle das Platin mit dem Zink *nicht metallisch* verbunden war, die Gasentbindung war auch kaum merklicher als zwei Elemente zu einer Oberfläche vereinigt wurden, als aber eine kleine Säule (die einfachste Volta'sche) aus zwei Elementen zusammengesetzt wurde, war die Gasentwicklung stürmisch, es fand gleich-

Digitized by Google

sam ein Aufkochen statt, und in wenigen Secunden waren einige 20 Kubikcentimenter entwickelt [1]).

IX *Versuche über den Einfluſs der Eisenmasse der Elektromagnete auf die Stärke des Magnetismus bei gleicher Stärke des elektrischen Stromes; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Hr. Jacobi hat in seinem Aufsatze über die Principien des Elektromagnetismus im LI. Bande dieser Annalen, S. 359, unter andern Gesetzen auch das aufgestellt, dafs bei gleicher Stärke des elektrischen Stromes die Stärke des Elektromagnetismus nur im einfachen directen Verhältnisse des Diameters, und also der Oberfläche, zunehme, auf welche der Strom wirke, und dafs man also besonders gewinne, wenn man hohle Elektromagnete von grofsem Durchmesser nehme. Dieses Gesetz ist, nach einer früheren Abhandlung von H. Lenz und Jacobi (Annal. Bd. XXXXVII S. 225) zu schliefsen, nicht auf einem directen, sondern auf einem indirecten Wege durch Messung der inducirenden Kraft vermöge einer Bussole gefunden worden. Bereits in einer

1) Bei einer Untersuchung über die galvanischen Ketten mit zwei Flüssigkeiten, einer Untersuchung, bei welcher ich mehr als 50 Ketten solcher Art gebildet, und hinsichtlich der Stärke ihres Stroms, der Gröfse ihrer elektromotorischen Kraft und ihres Widerstandes mit der Sinusbussole gemessen, habe auch ich die bedeutende Wirkung einer Zinkvitriollösung, so wie überhaupt mehrer Flüssigkeiten, die das positive Metall nicht direct angreifen, zu beobachten Gelegenheit gehabt; doch ist es mir nicht geglückt, mit jener Lösung einen stärkeren Strom, als mit Anwendung von Säuren zu erlangen. Nur die elektromotorische Kraft war sehr bedeutend, und noch bedeutender war sie und die Stromstärke bei Kochsalzlösung (siehe meinen Zusatz zum Aufsatz XII dieses Hefts, S. 345), was letzteres auch schon Herr Grove beobachtet hat. *P.*

Digitized by Google

kurzen Notiz in diesen Annalen habe ich einen Versuch bekannt gemacht, wo bei ganz gleicher Stärke des elektrischen Stromes und bei ganz gleicher Oberfläche die Tragkraft zweier Magnete sich wie ihre Masse verhielt. Ich habe dieses Gesetz bei diesen beiden Elektromagneten auch für schwächere elektrische Ströme, und folglich auch für schwächere Tragkräfte bestätigt gefunden. Um indessen dieses von Hrn. Jacobi's Gesetze ganz abweichende Resultat in einem gröfseren Umfange zu prüfen, liefs ich mir fünf, mit der gröfsten Sorgfalt gearbeitete *Paare* von hohlen Elektromagneten von ganz gleicher Länge und von *ganz gleichem* Durchmesser, aber von sehr verschiedener Dicke der Wände, und demnach von sehr verschiedener Eisenmasse, verfertigen. Das Eisenblech war zum hohlen Cylinder auf das sorgfältigste zusammengenietet, die Endränder auf das sorgfältigste abgeschliffen. Sie hatten eine Länge von $7''\frac{1}{2}$ engl., und einen Durchmesser, die Dicke der Wände mit eingerechnet, von $1''\frac{3}{10}$.

No. 5	hatte eine Dicke der Wände von						$4'''\frac{1}{2}$,	und wog	7	Pfund	25	Loth
No. 4	-	-	-	-	-	-	$3\frac{3}{8}$	- -	5	-	26	-
No. 3	-	-	-	-	-	-	2	- -	4	-	6	-
No. 2	-	-	-	-	-	-	$1\frac{1}{7}$	- -	2	-	27	-
No. 1	-	-	-	-	-	-	$\frac{17}{16}$	- -	1	-	25	-

Um je zwei zusammengehörige Cylinder waren 118 Windungen von demselben Messingdraht, $\frac{1}{2}'''$ dick, auf möglichst gleiche Art geschlungen, welche eine Länge von 31′ 1″ engl. hatten. Zwei zusammengehörige Cylinder waren parallel neben einander auf die solideste Art befestigt, und die Enden derselben hatten bei allen einen ganz gleichen Abstand. Um einen merklichen Magnetismus in ihnen zu erregen, wurden die oberen hervorragenden Enden derselben durch wohl abgeschliffene dicke Massen von weichem Eisen auf die ganz gleiche Weise geschlossen. An ihre unteren Enden wurde jedesmal derselbe wohl abgeschliffene Anker mit einem an Stricken hängenden Brette, auf welches die Gewichte mit

Digitized by Google

der gröfsten Sorgfalt gelegt wurden, angehängt. Zur Erregung des Elektromagnetismus wurde eines jener kleinen galvanischen Elemente, welches ich in dem vorangehenden Aufsatze beschrieben, angewandt, und um sich von der constanten Wirkung zu überzeugen, wurden die Versuche mit den verschiedenen Elektromagneten in abwechselnder Ordnung wiederholt.

Ich theile hier einige Reihen von Versuchen mit:

Erste Reihe von Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure. (1 Theil concentrirter Säure, 6 Theile Wasser.)

Tragkraft.

No. 5. 44 Pfund (mit Einschlufs des Ankers von 1 Pfd. und der Schale von 4 Pfund).
No. 4. 20 Pfund.
No. 3. Etwas über 15 Pfund.
No. 2. Beinahe 17 Pfund.
No. 1. Anker und 2 Pfund, also im Ganzen 7 Pfund.

Zweite Reihe von Versuchen mit gleich verdünnter Schwefelsäure.

Tragkraft.

No. 5. 45 Pfund.
No. 4. 20 Pfund.
No. 3. 15 Pfund.
No. 2. 25 Pfund.
No. 1. Anker und Schale, also 5 Pfund.

Dritte Reihe von Versuchen.

Es wurden zwei Elemente zu einem verbunden, die folglich mit doppelter Oberfläche, aber als ein *einzelnes* Element wirkten, mit verdünnter Schwefelsäure.

Tragkraft.

No. 5. 47 Pfund, wiederholt 55 Pfund.
No. 4. 34 Pfund, in einem andern Versuche 27 Pfd.
No. 3. 14 Pfund.

Digitized by Google

Tragkraft.

No. 2 25 Pfund.

No. 1. Etwas über Schale und Anker, also etwas über 5 Pfund.

Vierte Reihe von Versuchen.

Zwei Elemente zu einem verbunden, also mit doppelter Oberfläche, aber als einfaches Element wirkend. Gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Zink.

Tragkraft.

No. 5. 55 Pfund.

No. 4. 30 Pfund.

No. 3. 17 Pfund.

No. 2. 37 Pfund.

No. 1. 6 Pfund.

Fünfte Reihe von Versuchen.

Es wurden zwei Elemente so verbunden, dafs sie als ein doppeltes Element, also mit zweifacher Intensität, wirkten. Concentrirte Auflösung mit schwefelsaurem Zink.

Tragkraft.

No. 5. 65!! Pfund.

No. 2. 52 Pfund.

Diese Versuche sind allerdings nicht hinreichend, um ein bestimmtes Gesetz zu geben, aber doch genügend, um das Resultat festzustellen, dafs bei gleicher Stärke des Stromes die Tragkraft, und somit die Stärke des erregten Magnetismus nicht im einfachen Verhältnisse der Oberfläche steht, sondern wesentlich von der Masse abhängt. Da die Elektromagnete aus verschiedenen Eisenplatten verfertigt werden mufsten, so kann es nicht auffallend seyn, dafs der Elektromagnet No. 2 eine auffallende Anomalie zeigte, indem derselbe eine gröfsere Tragkraft zeigte, als nach seiner Masse zu erwarten war, ohne Zweifel weil sein Eisen viel tauglicher für den Magne-

Digitized by Google

tismus war. Für alle übrigen Elektromagnete ergab sich aber auf das deutlichste der Einfluſs der Masse auf die Stärke des Magnetismus. Am auffallendsten zeigte sich dieser Einfluſs bei No. 5 und 1.

Ihre Massen standen in dem Verhältnisse von 249 Loth zu 57 Loth oder nahe von $4\frac{1}{4}$: 1.

Ihre Tragkräfte waren in dem Verhältnisse von 15 : 1. also beinahe wie das Quadrat der Eisenmasse.

Auf jeden Fall wächst der Elektromagnetismus in einem höheren Verhältnisse als dem der einfachen der Masse. Fortgesetzte und abgeänderte Versuche, die ich demnächst vornehmen werde, sollen diesen Gegenstand noch ferner aufklären.

X. *Notiz über die Elektricität der gespannten Wasserdämpfe; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Die merkwürdigen Versuche Armstrong's und anderer Engländer über die starke positive Elektricität, welche gespannte Wasserdämpfe bei ihrem Ausströmen aus Dampfkesseln zeigen, von welchen sowohl in diesen Annalen [1]) als in Dingler's polytechnischem Journale ausführliche Nachricht gegeben worden ist, mufsten meine Aufmerksamkeit um so mehr auf sich ziehen, da ich gefunden zu haben glaubte, dafs beim Verdampfen des Wassers unter einfachem Atmosphäredruck keine Spur von freier Elektricität sich zeige, wenigstens durch die empfindlichsten Condensatoren und Elektrometer nicht nachzuweisen sey. Ich beschlofs daher meine früheren Versuche und diese neuen der Engländer zu wiederholen. Es stand mir zwar kein Dampfkessel einer Locomotive zu Gebote, aber ein vortrefflicher Papinianischer Topf, ganz auf die Weise construirt, wie derselbe im

1) S. Bd. LII S. 328. *P.*

Digitized by Google

physikalischen Wörterbuche beschrieben ist, in welchem ich ohne alle Gefahr die Spannung der Dämpfe bis zu 20 Atmosphären treiben konnte, und bei welchem ein Thermometer, dessen Kugel vermöge einer eisernen Büchse in den Dampfraum hineinreichte und mit leichtflüssigem Metalle umgeben war, die Spannung der Dämpfe, wie mich einige Versuche mit Manometern innerhalb dreifachen Atmosphärendrucks belehrten, durch die Temperatur sehr genau angab. Der kleine Topf von starkem Kupfer faſste 22 Unzen Wasser. Mit diesem Topfe stellte ich nun bei einer Spannung der Dämpfe bis zu einem fünffachen Atmosphäredruck sehr viele Versuche an. Durch Oeffnung des Hahns in verschiedenem Grade konnte ich einen mehr oder weniger starken Strahl von Dampf austreten lassen. Ueber dem Hahn befand sich eine Platte von Messing, die durch einen langen Stab von Messing auf das Goldblatt- oder Strohhalm-Elektrometer aufgeschraubt war. Die Resultate meiner Versuche waren nun folgende:

1) Gespannte Wasserdämpfe von einer Spannung und dieser entsprechenden Dichtigkeit von zweifachem, dreifachem u. s. w. Atmosphäredruck zeigen im Augenblicke ihres Hervorbrechens durch die damit gegebene Expansion sehr starke *positive* Elektricität, und zwar um so stärker, je gröſser die Spannung ist. Bei fünffachem Atmosphäredruck schlagen die Goldblättchen wiederholt an, und selbst die Strohhälmchen gehen aus einander. 2) Die Elektricität ist stets am stärksten im Augenblick des ersten Ausströmens, und nimmt dann sehr schnell ab. 3) Es macht keinen Unterschied, ob man *reines destillirtes* Wasser, oder Wasser, das *Aetzkali* oder *kohlensaures Kali* in Auflösung enthält, oder mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ *Schwefelsäure* versetzt ist, oder ob man eine Kochsalzauflösung nimmt. In allen Fällen ist die Elektricität *positiv*. 4) Isolirt man den Papinianischen Topf, so zeigt dieser *negative* Elektricität. 5) Sinkt die Spannung un-

Digitized by Google

ter 2 Atmosphärendruck herunter, so ist die Elektricität nur höchst schwach, und so wie sich die Spannung dem einfachen Atmosphäredruck nähert, verschwinden alle Spuren von Elektricität selbst für den empfindlichsten Condensator. 6) Die Elektricität scheint bei Entfernung der Messingplatte um einige Zolle von der Oeffnung des Hahns stärker als in der unmittelbaren Nähe. Auch in der Entfernung der Platte von 6 bis 8 Zollen zeigt sich noch merkliche Elektricität. 7) Ich besprengte glühende Kohlen auf einer isolirten Platte, sowohl von Kupfer als von Zink, mit destillirtem Wasser, aber die Wasserdämpfe, zeigten so wenig positive, als die Platte negative Elektricität, auch bei Anwendung des empfindlichsten Condensators.

Ich glaube, dafs die durch stark gespannte Dämpfe erzeugte Elektricität eine *Folge* des von ihnen auf das Wasser ausgeübten Drucks ist, und in die Kategorie der Erregung von Elektricität durch Druck gehört, worüber Becquerel so interessante Versuche angestellt hat. Ich habe diese Idee dadurch zu bestätigen gesucht, dafs ich in meinem Papinianischen Topfe kohlensaures Gas und Wasserstoffgas durch die geeigneten Mittel sich in solcher Menge entwickeln liefs, dafs sie eine 3-, 4-, 5fache Dichtigkeit erhielten, worauf ich sie ausströmen liefs — allein mein Apparat schlofs für diese Gase nicht dicht genug. Indessen hat Armstrong bereits beim Ausströmen sehr verdichteter atmosphärischer Luft starke Zeichen von positiver Elektricität erhalten, was sehr zu Gunsten meiner Ansicht spricht.

Digitized by Google

XI. *Siebzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;* von *Michael Faraday.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus dem *Phil. Transact. f.* 1840 *pt. I*).

§. 24. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule.

(Fortsetzung der 16. Reihe. Siehe Ann. Bd. LII S. 149 und 547.)

IV. Einfluſs der Temperatur auf die erregende chemische Kraft.

1913) In der Ansicht, daſs chemische Kraft das Ursächliche des elektrischen Stromes in der Volta'schen Kette sey, ist es wichtig, daſs wir durch gewöhnliche chemische Mittel im Stande sind, innerhalb gewisser Gränzen, eine Abänderung jener Kraft zu bewirken, ohne in dem Contact der Metalle oder selbst in anderen Contacten in der Kette eine Störung herbeizuführen. Solche Abänderungen müſsen entsprechende Volta'sche Effecte erzeugen, und es schien mir nicht unmöglich, daſs dergleichen Unterschiede allein wirksam genug gemacht werden könnten, um Ströme ohne allen Metallcontact hervorzubringen.

1914) De la Rive hat gezeigt, daſs die Verstärkung der Wirkung eines Metallpaars, bei Eintauchung in eine heiſse statt in kalte Flüssigkeit, zum groſsen Theil von der Erhöhung der chemischen Verwandtschaft zu dem angegriffenen Metall abhängt [1]). Mein Zweck war, dieſs

1) *Annales de chimie*, 1828, *XXXVII p.* 242 (Annalen, Bd. XV S. 127. *P.*)

Digitized by Google

Argument zu verstärken, indem ich nur *ein* Metall und *eine* Flüssigkeit anwandte, so dafs an beiden Contacten dieselbe Flüssigkeit war, die chemische Kraft aber an *einem* der Contacte durch Wirkung der Wärme erhöht wurde. Wenn ein solcher Unterschied einen Strom erregte in Ketten, welche für sich keinen Thermostrom geben, oder den eines Antimon-Wismuth-Elements nicht leiten, so schien es wahrscheinlich, dafs der Effect als das Resultat einer rein chemischen Kraft angesehen werden könnte, da der Contact hier nichts vermag.

1915) Der angewandte Apparat war ein Glasrohr (Taf. III Bd. LII Fig. 9), etwa fünf Zoll lang und 0,4 Zoll im Lichten weit, gekrümmt, und gehalten von einem Retortenhalter. In dasselbe wurde die Flüssigkeit gebracht, und die Portion in dem oberen Theil des einen Schenkels liefs sich dann leicht erhitzen und heifs erhalten, während die andere kalt war. Bei den Versuchen will ich *A* die linke und *B* die rechte Seite nennen, und diese Benennung unverändert beibehalten. *C* und *D* sind die zu vergleichenden Drähte (1881); sie wurden durch Vermittlung eines Galvanometers zur Kette geschlossen, und oft wurde ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Element eingeschlossen; beide bewirkten natürlich keine Störung, so lange die Temperatur an den verschiedenen Verbindungsstellen gleich war. Die Drähte waren sorgfältig zugerichtet (1881), und wenn zwei von demselben Metall angewandt wurden, so bestanden sie aus successiven Stücken eines selben Drahts.

1916) Die Vorsichtsmafsregeln, welche zur Erlangung richtiger Resultate erfordert werden, sind etwas zahlreich, jedoch einfach.

1917) *Wirkung der ersten Eintauchung.* — Es ist kaum möglich zwei Drähte von demselben Metall, selbst von Platin, zu haben, die so genau gleich wären, dafs sie nicht in Folge ihrer Verschiedenheit einen Strom erzeugten. Daher ist es nöthig, die Drähte gegen einan-

Digitized by Google

der zu vertauschen und die Versuche mehrmals zu wiederholen, bis ein unzweifelhaftes, von solchen störenden Einflüssen unabhängiges Resultat erlangt ist.

1918) *Wirkung der einhüllenden (investing) Flüssigkeit oder Substanz.* — Die durch Wirkung der Flüssigkeit (*liquid*) auf das Metall erzeugte Lösung (*fluid*) übt bekanntlich einen höchst wichtigen Einfluſs auf die Erregung des Stroms aus. Bei Anwendung von z. B. zwei Kadmiumdrähten in dem Apparat Fig. 9 [1]) (1915), der an der einen Seite heiſse und an der andern kalte verdünnte Schwefelsäure enthielt, war das heiſse Kadmium anfangs positiv, eine Ablenkung von 10° gebend; allein in kurzer Zeit verschwand diese Wirkung und es erschien ein Strom in entgegengesetzter Richtung ebenfalls von 10° oder mehr; das heiſse Kadmium war also jetzt negativ. Dieſs erkläre ich mir durch eine schnellere Erschöpfung der chemischen Kräfte der Säureschicht an der heiſsen Metallfläche (1003. 1036. 1037), wodurch dann die kalte Seite, an welcher der Angriff nothwendig kräftiger war (1953 etc. 1966. 2015. 2031 etc.), zuletzt das Uebergewicht erlangte. Marianini hat viele Fälle von Wirkungen einhüllender (*investing*) Lösungen beschrieben, und gezeigt, daſs bei Anwendung zweier Stücke desselben Metalls (Eisen, Zinn, Blei, Zink u. s. w.) das zuerst eingetauchte negativ gegen das andere ist, hat auch die Erscheinung zu erklären gesucht [2]). Diese Maſsregel zur Verhütung dieser Störung bestand darin, daſs die Metalle nicht eher in die Säure getaucht wurden, als bis diese an beiden Orten die gehörige Temperatur erlangt hatte, und daſs dann die *erste Wirkung* beobachtet und für die richtige Anzeige genommen wurde, jedoch unter

1) Sämmtliche Figuren zu dieser Abhandlung finden sich auf Taf. III des vorhergehenden Bandes.

2) *Annales de chimie*, 1830, *T. XLV p.* 40.

Digitized by Google

Wiederholung des Versuchs, so lange bis das Resultat sicher war.

1919) *Wirkung der Bewegung.* — Die einhüllende Flüssigkeit (1918) macht es nöthig, sich vor dem Einfluſs successiver Ruhe und Bewegung des Metalls in der Flüssigkeit zu hüten. Wenn man z. B. zwei Zinndrähte (1881) in verdünnte Schwefelsäure taucht, so wird sich wahrscheinlich die Galvanometernadel etwas bewegen und darauf bei 0° zur Ruhe kommen. Bewegt man dann irgend einen der Drähte, läſst aber den andern in Ruhe, so wird der bewegte positiv werden. Zinn und Kadmium in verdünnter Schwefelsäure gaben einen starken Strom, wobei das Kadmium positiv war und die Nadel 80° abwich. Darin gelassen, sank die Kraft auf 35°. Als darauf das Kadmium bewegt wurde, entstand eine sehr kleine Störung; allein bei Bewegung des Zinns trat eine groſse Veränderung ein, aber keine Vergröſserung der Kraft, sondern eine Umkehrung derselben; denn sie wurde negativ und stieg bis zu 80° [1]). Zur Verhütung dieser Störungen wurde die Vorsicht getroffen, daſs man nicht nur die erste Wirkung der eingetauchten Drähte beob-

1) Zinn verhält sich in dieser Beziehung merkwürdig. Wenn man zwei Stücke desselben nach einander in verdünnte Salpetersäure taucht, so ist für den Moment das letzte positiv gegen das erste; sobald man nun das eine bewegt, wird dieses positiv gegen das andere. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure ist das letzte Zinn immer das negative; wird eins herausgenommen, gesäubert und wieder eingetaucht, so ist es negativ. Sind beide neutral, und man bewegt das eine, so wird es negativ gegen das andere. Aehnlicher Art, doch nicht so stark, sind die Erscheinungen in Salzsäure. Sie entspringen vielleicht daraus, daſs die anfangs in Schwefelsäure und Salzsäure gebildeten Zinnverbindungen ein Streben haben, auf höhere Stufen überzugehen, entweder in Bezug auf Sauerstoff oder Chlor oder auf die betreffende Säure, und daſs so eine Kraft hinzutritt zu der, welche im ersten Moment, wenn bloſs metallisches Zinn und Säure zugegen sind, einen Strom zu erregen trachtet.

Digitized by Google

achtete, sondern sie auch vom Moment der Eintauchung an in Bewegung erhielt.

1920) Der obige Effect war ein fernerer Grund, die Säuren u. s. w. (1918) vor der Eintauchung der Drähte zu erhitzen; denn wenn man, bei dem eben erwähnten Versuch, die Kadmium-Seite bis zum Sieden erhitzte, so entstand im Moment, wo durch das Sieden an der Kadmium-Seite, die Zinn-Seite bewegt wurde, eine bei weitem gröfsere Wirkung durch die Bewegung als durch die Wärme. Denn die Erwärmung am Kadmium allein bewirkte wenig oder nichts, während das Aufstofsen der Säure am Zinn einen Unterschied im Strom von 20° bis 30° hervorbrachte.

1921) *Wirkung der Luft.* — Zwei Platindrähte wurden in kaltes tarke Lösung von Schwefelkalium (1812) getaucht, Fig. 9 Taf. III; das Galvanometer kam bald auf 0°. Beim Erwärmen und Sieden der Flüssigkeit an der Seite *A* (1915) wurde das Platin daselbst negativ. Als nun diese Seite durch Aufgiefsen von Etwas kalten Wassers abgekühlt und die andere Seite *B* erhitzt wurde, zeigte sich das dortige Platin negativ. Das Resultat war zwar unregelmäfsig, im Allgemeinen aber immer dasselbe, wie auch die Temperaturen geändert werden mochten. Diefs rührte nicht her von einer chemischen Einwirkung des Elektrolyten auf das erhitzte Platin. Auch halte ich den Strom für keinen echt thermo-elektrischen (1933); denn sonst würde das erwärmte Platin, durch den Elektrolyten hin, *negativ* gegen das kalte Platin gewesen seyn. Vielmehr glaube ich, dafs er gänzlich herrührte von der erhöhten Wirkung der Luft auf den Elektrolyt der erwärmten Seite, und einleuchtend ist, dafs diese Wirkung dort durch die von der Wärme hervorgerufene Strömung in der Flüssigkeit und der Luft erleichtert werden mufste. Bereits habe ich gezeigt, dafs wenn man einen Platindraht aus der Lösung zieht und auf einige Momente der Luft aussetzt (1827), derselbe bei Wiedereintauchung

ne-

Digitized by Google

negativ ist, was mit der, im gegenwärtigen Fall vorausgesetzten Wirkung zwischen der erhitzten Luft und Flüssigkeit vollkommen übereinstimmt. Die aus dieser Ursache entspringende Störung wird vermieden, wenn man den Elektrolyten, vor der Eintauchung der Drähte (1918), ruhig erwärmt, und nur die erste Wirkung beobachtet.

1922) *Wirkung der Wärme.* — Bei Anwendung zweier verschiedenen Metalle zeigt sich, in gewissen Fällen, eine sehr merkwürdige Wirkung, wenn man das negative Metall erwärmt. Es vollständig zu beschreiben, würde zu viel Detail verlangen; ich will es daher kurz durch ein Paar Beispiele erläutern.

1923) Als zwei Platindrähte in heifser und kalter verdünnter Schwefelsäure verglichen wurden (1935), gaben sie kaum eine Spur von einem elektrischen Strom. Wenn irgend eine wahre Wirkung der Wärme stattfand, so möchte das heifse Platin höchst wenig positiv gewesen seyn. Heifses und kaltes Silber gaben auch keine merkbare Wirkung. Allein wenn Platin und Silber in derselben Säure verglichen wurden, traten andere Erscheinungen ein. Waren beide kalt, gab das Silber an der *A* Seite, Fig. 9 (1915), eine positive Ablenkung von 4°; eine Bewegung des Platins an der *B* Seite ändert nichts hierin, sobald man aber daselbst Säure und Platin erhitzte, entstand ein sehr starker Strom; die Nadel wich 30° ab, und das Silber war positiv. Bei Fortdauer der Erwärmung hielt die Wirkung an; beim Erkalten der Säure und des Platins ging sie aber auf ihren anfänglichen Werth zurück. Kein solcher Effect fand am Silber statt; denn wenn man diese Seite erhitzte, wurde sie, statt negativ, noch positiver, doch blofs bis zu dem Grade, dafs sie die Nadel 16° ablenkte. Eine *Bewegung* des Platins (1919) erleichterte dann den Uebergang des Stroms, und die Ablenkung wuchs, allein eine *Erhitzung* der Platin-Seite leistete weit mehr.

1924) Silber und Kupfer in verdünnter Schwefel-

Digitized by Google

säure gaben eine sehr geringe Wirkung. Das Kupfer war positiv, etwa 1° am Galvanometer; Bewegen des Kupfers oder Silbers bewirkte nichts; auch Erhitzen der Kupfer-Seite war ohne Folge; allein Erwärmen der Silber-Seite machte dieſs Metall 20° negativ. Beim Erkalten der Silber-Seite nahm diese Wirkung ab, und dann hatte sowohl Bewegen des Silbers oder Kupfers als auch Erwärmen der Kupfer-Seite nur geringe Wirkung; allein Erhitzen der Silber-Seite machte diese wie zuvor negativ.

1925) Alles dieses löst sich in eine Wirkung folgender Art auf. Wo zwei Metalle in einem solchen Elektrolyt wie verdünnte Säure (vielleicht auch in andern) positiv und negativ gegen einander sind, wird der Uebergang des Stroms, der sich zu bilden trachtet, durch die Erhitzung des negativen Metalls an seinem Contact mit dem Elektrolyt in dem Grade erleichtert, daſs er zuweilen zehn Mal stärker ist als er ohne dieselbe seyn würde. Es ist nicht die Verschiebung der einhüllenden Flüssigkeit, denn eine Bewegung thut in diesen Fällen nichts; es ist keine chemische Action, denn der Effect geschieht an derjenigen Elektrode, wo keine solche Action thätig ist; es ist kein thermo-elektrisches Phänomen der gewöhnlichen Art, weil es von einer Volta'schen Relation abhängt, d. h. das Metall, welches den Effect zeigen soll, muſs gegen das andere Metall in dem Elektrolyt negativ seyn; so bewirkt heiſses Silber gegen kaltes Silber nichts, wogegen es mit heiſsem oder mit kaltem Kupfer eine starke Wirkung giebt (1924), und heiſses Platin, welches wirkungslos gegen kaltes Platin ist, zeigt sich gegen heiſses oder kaltes Silber sehr wirksam (1924).

1926) Was auch die eigentliche (*intimate*) Wirkung der Wärme in diesen Fällen seyn mag, so ist sie doch ohne Zweifel abhängig von dem Strom, der die Kette zu durchlaufen strebt. Es ist wesentlich zu be-

Digitized by Google

merken, dafs die erhöhte Wirkung auf das Galvanometer nicht herrührt von einer Verstärkung der elektromotorischen Kraft, sondern nur von einer Fortnahme des Hindernisses für den Strom durch eine Erhöhung wahrscheinlich der Entladung. Hr. De la Rive beschrieb eine Wirkung der Wärme auf den Durchgang des elektrischen Stroms einer Kette mittelst Platin-Elektroden durch verdünnte Säure. Erwärmung der negativen Platin-Elektrode erhöhte die Ablenkung der Galvanometer-Nadel von 12° auf 30° oder 45°; während eine Erwärmung der positiven Elektrode keine Veränderung bewirkte [1]). Bei Anwendung einer Volta'schen Batterie (1639) bin ich nicht im Stande gewesen, diese Wirkungslosigkeit an der positiven Elektrode zu beobachten; allein ich zweifle nicht, dafs die gegenwärtigen Erscheinungen wesentlich dieselben sind, wie die von jenem Physiker beschriebenen.

1927) Der Effect stört häufig bei den folgenden Versuchen, wo *zwei* Metalle, heifs und kalt, mit einander verglichen werden, und desto mehr als das negative Metall an Unthätigkeit dem Charakter des Platins oder Rhodiums näher kommt. Beim Vergleiche von kaltem Kupfer mit heifsem Silber, Gold oder Platin in verdünnter Salpetersäure z. B. strebt diese Wirkung dahin, das Kupfer positiver zu machen als es sonst seyn würde.

1928) *Ort der Drahtenden.* — Es wird erfordert, dafs das *Ende* des Drahts an der heifsen Seite *in* der erhitzten Flüssigkeit sey. Zwei Kupferdrähte brachte ich in verdünnte Schwefelkalium-Lösung (Fig. 10 Taf. III), die von *C* bis *D* erhitzt wurde, während sie von *D* bis *E* kalt blieb. So lange die Enden beider Drähte in der kalten Flüssigkeit waren, wie in der Figur, zeigte das Galvanometer unregelmäfsige, aber kleine Bewegungen, wobei der *B* Draht positiv blieb. Herumführen der Drähte, sobald sie nur so wie in der Figur gehalten

1) *Biblioth. universelle*, 1837, *T. VII p.* 388. (Ann. Bd. XXXXII S. 99. — Vergleiche auch Bd. XXXXIX S. 109.)

Digitized by Google

wurden, machte keinen Unterschied; allein beim Heben des Drahts in *A*, so weit, dafs sein Ende in die heifse Portion zwischen *C* und *D* kam, wurde derselbe positiv und blieb es. Bei Senkung des Endes in den kalten Theil trat der frühere Zustand wieder ein; bei abermaliger Hebung in den heifsen Theil wurde der Draht wiederum positiv. Dasselbe geschah mit zwei Silberdrähten in verdünnter Salpetersäure; und obwohl es sehr sonderbar scheinen mag, dafs der Strom mit Verlängerung des schlechten Leiters stärker wird, so ist diefs doch unter vorliegenden Umständen oft der Fall. Es leidet keinen Zweifel, dafs nicht derjenige Theil des Drahts, welcher sich in der heifsen Flüssigkeit an der *A* Seite befindet, allemal gleich oder nahe gleich positiv ist; allein zuweilen geht der von ihm erzeugte Strom vollständig mittelst des Drahts *B* durch die ganze Kette, und ein ander Mal circulirt er zum Theil oder ganz zu dem kalten Ende des eignen Drahts blofs durch die Flüssigkeit in der Röhre *A*.

1929) *Säubern des Drahts.* — Dafs diefs sorgfältig geschehen müsse, ist bereits erwähnt (1881); allein besonders nöthig ist es, dabei auf die Endflächen der Drähte zu achten; denn wenn diese kreisrunden Flächen, welche in dem wirksamsten Theil der Kette liegen, mit dem bei früheren Versuchen auf ihnen gebildeten Körper bekleidet bleiben, kann das experimentelle Resultat oft sehr gestört oder selbst ganz verfälscht werden.

1930) Sonach besteht die beste Art des Experimentirens darin (1915), dafs man erstlich die Flüssigkeit in dem Schenkel *A* oder *B* erhitzt (Fig. 10 Taf. III), darauf die Drähte, nachdem sie wohl gesäubert und verknüpft worden, beide auf einmal eintaucht, das *Ende* des heifsen Drahts in dem heifsen Theil der Flüssigkeit verweilen läfst, beide Drähte in Bewegung erhält, und nun besonders die ersten Wirkungen beobachtet. Dann nimmt man die Drähte heraus, säubert sie wieder, ver-

Digitized by Google

tauscht sie gegen einander, und wiederholt den Versuch, so oft, bis man aus mehren Resultaten einen entscheidenden und genügenden Schluſs ziehen kann.

1931) Zuvörderst wurde nun nöthig zu untersuchen, ob Elektrolyte und Metalle einen wahren Thermostrom erzeugen, der die durch die Wärme hervorgegangenen elektro-chemischen Wirkungen stören könne. Zu dem Ende wurden verschiedene Combinationen von Metallen und nicht auf sie einwirkenden Elektrolyten untersucht, und dabei folgende Resultate erhalten.

1932) Platin und eine sehr *starke Aetzkalilösung* gaben, als Resultat vieler Versuche, das heiſse Ende positiv durch den Elektrolyten hin zum kalten. Die Galvanometernadel wich 5° ab, wenn die Temperaturen an den beiden Berührungen 60° und 240° F. waren. Gold und dieselbe Lösung gaben ein ähnliches Resultat; Silber und eine mäſsig starke Lösung, von 1070 spec. Gewicht, gleich der bei den folgenden Versuchen (1948) angewandten, gaben das heiſse Silber positiv; allein die Ablenkung war kaum wahrnehmbar, betrug nicht mehr als 1°. Eisen, in derselben Lösung untersucht, gab eine constante Ablenkung von 50° und mehr; doch war hier auch eine chemische Action (1948).

1933) Ich wandte nun eine *Schwefelkalium-Lösung* an (1812). — Wie schon gesagt, ist heiſses Platin in ihr negativ gegen das kalte (1921). Allein ich glaube nicht, daſs die Wirkung eine thermo-elektrische war. In einer schwächeren Lösung gab Palladium keine Anzeige von Strom.

1934) Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, bestehend aus einem Volum starker Säure und funfzig Volumen Wasser, gab das Platin keine sichere Anzeige. Zuweilen war das heiſse Metall äuſserst schwach positiv und zuweilen eben so schwach negativ. Gold in derselben Säure gab ein kaum merkbares Resultat. Palladium verhielt sich wie Gold.

Digitized by Google

1935) Mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Gwth. Vitriolöl und 80 Gwth. Wasser, gab durch bloſse Wärmewirkung weder Platin noch Gold einen wahrnehmbaren Strom an meinem Galvanometer.

1936) *Salzsäure* und Platin, wie zuvor verknüpft und erwärmt, ergaben das heiſse Platin sehr schwach negativ in starker Säure; in verdünnter Säure war dagegen kein merklicher Strom.

1937) *Starke Salpetersäure* schien anfangs entschiedene Resultate zu geben. Platin, in starker Salpetersäure an einer der Berührungen erhitzt, wurde an dem heiſsen Ende beständig negativ durch den Elektrolyten hin zum kalten Ende, und die Ablenkung betrug 2°. Bei Anwendung einer gelben Säure war die Ablenkung gröſser, und wenn eine stark orangenfarbene Säure angewandt wurde, wich die Nadel 70° ab, das heiſse Platin noch negativ anzeigend. Diese Wirkung ist indeſs keine rein thermo-elektrische, sondern eine eigenthümliche, aus der Gegenwart der salpetrigen Säure entspringende (1848). Sie verschwindet gänzlich, wenn eine verdünnte Säure angewandt wird (1934), und die übrigbleibende Wirkung zeigt, daſs das heiſse Metall negativ ist gegen das kalte.

1938) Sonach scheint *Aetzkalilösung* die Flüssigkeit zu seyn, welche die wahrscheinlichste Anzeige von einem Thermostrom liefert. Dennoch beträgt die Ablenkung bei ihr nur 5°, obwohl die Lösung sehr concentrirt war und gut leitete (1819). War die Lösung verdünnt, von 1070 spec. Gewicht, wie zuvor (1932), so betrug das Resultat nur 1°, und konnte daher nicht mit den bereits erwähnten verwechselt werden.

1939) Verdünnte *Schwefelsäure* (1935) und *Salpetersäure* (1934) gaben nur in einigen Fällen, und zwar dann nur zweifelhafte Anzeigen von einem Thermostrom. Es zeigte sich, daſs der Thermostrom eines Antimon-Wismuth-Paars nicht durch diese Lösungen gehen konnte, wenn sie in diesen und anderen Versuchen (1949. 1950)

Digitized by Google

angewendet wurden. Wenn also der bei den Versuchen erhaltene schwache Strom ein thermo-elektrischer ist, so ist diese Combination von Platin und Säure weit kräftiger als ein Seebeck'sches Antimon-Wismuth-Paar; und doch ist er (bei eingeschobener Säure) kaum wahrnehmbar an diesem empfindlichen Galvanometer. Ferner, wenn ein Strom auftritt, ist im Allgemeinen das heifse Metall negativ gegen das kalte, und es ist daher unmöglich diese Resultate mit denen noch zu beschreibenden zu verwechseln, bei welchen der Strom eine entgegengesetzte Richtung hat.

1940) In starker Salpetersäure ist wiederum das heifse Metall negativ.

1941) Wenn, nachdem ich gezeigt, dafs die Erwärmung der Metalle in Säuren oder Elektrolyten, die *auf sie einwirken können*, beträchtliche Ströme erzeugt, eingewandt würde, dafs, obwohl die in Säuren unthätigen Metalle keine Thermoströme erregen, es doch die chemisch wirkenden, wie Kupfer, Silber etc., vermöchten, so antworte ich darauf, dafs diefs eine reine, und noch dazu unseren thermo-elektrischen Kenntnissen widersprechende Voraussetzung ist; denn unter den starren Leitern, metallischen wie nichtmetallischen (1867), giebt es, glaube ich, keine, die fähig wären mit einigen Metallen Thermoströme zu erregen und mit andern nicht. Ferner zeigen diese Metalle, Kupfer, Silber etc. nicht immer Effecte, die für thermo-elektrische gehalten oder ausgegeben werden können; denn Silber in heifser verdünnter Salpetersäure ist kaum verschieden von Silber in derselben, aber kalten Säure (1950), und in anderen Fällen wird das heifse Metall negativ statt positiv (1953).

Fälle von Einem Metall und Einem Elektrolyt, an Einer Berührungsstelle erhitzt.

1942) Die Fälle, die ich hier anzuführen hätte, sind zu zahlreich, als dafs ich es ausführlich thun könnte;

Digitized by Google

ich will daher nur ein Paar beschreiben, und die übrigen möglichst kurz aufzählen.

1943) *Eisen in verdünntem Schwefelkalium.* — Heifses Eisen ist recht positiv gegen kaltes. Der negative und kalte Draht bleibt ganz blank; allein von dem heifsen sondert sich ein dunkles Sulfuret ab, welches sich bei Verbreitung durch die Lösung entfärbt. Wird das kalte Eisen herausgenommen, abgewaschen und abgewischt, so bleibt das Handtuch rein; allein das erhitzt gewesene, ähnlich behandelt, läfst auf dem Tuch ein schwarzes Sulfuret zurück.

1944) *Kupfer und dieselbe Lösung.* — Bei erster Eintauchung ist das heifse Kupfer gut positiv gegen das kalte; allein aus den bereits angeführten (1918) allgemeinen Ursachen, nimmt die Wirkung schnell ab.

1945) *Zinn und Aetzkalilösung.* — Heifses Zinn ist stark und beständig positiv gegen kaltes.

1946) *Eisen und verdünnte Schwefelsäure* (1935). Heifses Eisen ist beständig positiv gegen kaltes, 60° und mehr. *Eisen und verdünnte Salpetersäure* geben ein noch auffallenderes Resultat.

Ich mufs nun die Fälle blofs aufzählen, nicht als wenn sie weniger entscheidend wären als die bereits angeführten, sondern um an Zeit zu sparen.

1947) *Verdünnte Lösung von gelbem Schwefelkalium*, bestehend aus einem Volum der starken Lösung (1812) und 18 Vol. Wasser. — Eisen, Silber und Kupfer gaben mit dieser Lösung gute Resultate. Das heifse Metall war positiv gegen das kalte.

1948) *Verdünnte Aetzkalilösung* (1932). — Eisen, Kupfer, Zinn, Zink und Kadmium gaben in diesem Elektrolyt auffallende Resultate. Das heifse Metall war immer positiv gegen das kalte. Blei gab die nämliche Wirkung; doch machte das Galvanometer einen momentanen Ruck bei der ersten Eintauchung, wie wenn dabei das heifse Blei negativ gewesen wäre. Beim Eisen war es

Digitized by Google

nothwendig die Erhitzung fortzusetzen, und dann liefs sich leicht die Bildung von Oxyd nachweisen. Das Alkali wurde allmälig trüb; denn das anfangs gebildete Oxydul löste sich, ging dann nach und nach in Oxyd über, setzte sich ab und machte die Flüssigkeit trüb und gelb.

1949) *Verdünnte Schwefelsäure* (1935). — Eisen, Zinn, Blei und Zink zeigten in diesem Elektrolyt, dafs die Wärme das Vermögen habe, durch Erhöhung der chemischen Affinität einen Strom zu erregen; denn die heifse Seite war allemal positiv.

1950) *Verdünnte Salpetersäure* ist merkwürdig, indem sie nur einen Fall darbietet, wo ein Metall heifs und kalt einen auffallenden Unterschied zeigt, nämlich das Eisen. Beim Silber, Kupfer und Zink ist das heifse Ende im ersten Augenblick positiv gegen das kalte, allein nur in höchst geringem Grade.

1951) *Starke Salpetersäure.* — Heifses Eisen ist positiv gegen kaltes. Sowohl in der heifsen als kalten Säure befindet sich das Eisen in seinem passiven Zustand (1844. 2001).

1952) *Verdünnte Salzsäure:* 1 Vol. starker Säure und 29 Vol. Wasser. — Diese Säure ist merkwürdig durch die vielen Fälle, welche sie darbietet, im Gegensatz zu der verdünnten Salpetersäure (1950). — Eisen, Kupfer, Zinn, Blei, Zink und Kadmium gaben mit ihr wirksame Ketten, in denen das heifse Metall positiv gegen das kalte war. Alle Resultate waren in Bezug auf Stärke und Beständigkeit des erzeugten Stroms sehr auffallend.

1953) Es giebt mehre Fälle, in denen das heifse Metall nicht positiv, wie oben, sondern *negativ* wird. Die Hauptursache davon habe ich bereits angeführt (1918). So beobachtete man, beim *Schwefelkalium* und *Zink*,

Digitized by Google

bei der ersten Eintauchung der Drähte in die heifse und kalte Lösung, eine Pause, d. h. die Galvanometernadel bewegte sich nicht auf einmal, wie in den früheren Fällen. Späterhin entstand ein Strom, der allmälig zunahm bis zu einer Ablenkung der Nadel von 70° bis 80°, wobei das heifse Metall, durch den Elektrolyten hin, negativ war gegen das kalte. *Kadmium*, in derselben Lösung, gab auch die anfängliche Pause, und dann einen Strom, doch einen sehr schwachen, wobei das heifse Metall sehr negativ war. Blei, heifs, war negativ, doch nur sehr schwach. Zinn verhält sich eben so, doch war der Strom kaum wahrnehmbar.

1954) *Verdünnte Schwefelsäure.* — Bei Kupfer und Zink war anfangs das heifse Ende positiv; allein bald entstand ein umgekehrter Strom, doch von geringer Stärke. Kadmium zeigte dieselbe Erscheinung, doch stärker (1918).

1955) *Verdünnte Salpetersäure.* — Blei gab anfangs keinen Strom, allein hernach entstand einer, der allmälig zunahm, bis zu 20° und mehr Ablenkung der Nadel, wobei das heifse Metall negativ war. Kadmium gab dasselbe Resultat; anfangs schien das heifse Metall sehr wenig negativ zu seyn, dann wurde es positiv, und nun nahm der Strom wieder ab, fast gänzlich verschwindend.

1956) In diesen Resultaten der Wärmewirkung kann ich nur die stärksten Beweise erblicken, dafs der elektrische Strom in Volta'schen Ketten von der chemischen Wirkung der diese Ketten zusammensetzenden Körper abhängt. Die Resultate stimmen vollkommen mit dem bekannten Einflufs der Wärme auf die chemische Action überein. Andererseits sehe ich nicht ein, wie die Contacttheorie sie erklären könne (*take cognizance of them*), es sey denn sie mache neue Voraussetzungen zu denen, aus welchen sie bereits besteht (1874). Wie z. B. vermag sie die kräftigen Wirkungen des Eisens in Schwe-

Digitized by Google

felkalium, Aetzkali oder verdünnter Salpetersäure zu erklären, oder die von Zinn in Kali oder Schwefelsäure; oder von Eisen, Kupfer, Zinn u. s. w. in Salzsäure, oder überhaupt irgend eine der angeführten Wirkungen? Dafs sie nicht von einem Thermo-Contact herrühren, ist bereits durch die Resultate mit unthätigen Metallen gezeigt (1931. 1941); und diesen können noch die von thätigen Metallen, Silber und Kupfer in verdünnter Salpetersäure, hinzugefügt werden, denn Wärme erzeugt in diesen Fällen kaum einen merklichen Effect. Mir scheint, dafs keine andere Ursache als chemische Kraft (eine sehr hinreichende) übrig bleibe oder zu ihrer Erklärung nöthig sey.

1957) Würde gesagt: nach der Theorie von chemischer Erregung bewiesen die Versuche entweder zu viel oder nicht genug; es müfste Wärme die nämliche Wirkung geben bei *allen* Metallen, die von den angewandten Elektrolyten angegriffen werden: so erwiedere ich, dafs diefs nicht daraus hervorgehe. Die Stärke und andere Umstände der chemischen Affinität verändern sich fast bis in's Unendliche mit den Körpern, und die hinzugefügte Wirkung der Wärme auf die chemische Affinität mufs nothwendig theilnehmen an diesen Veränderungen. Die chemische Action geschieht oft, ohne dafs ein Strom erzeugt wird, und wohl bekannt ist, dafs in fast jeder Volta'schen Kette die chemische Kraft als zerfällt angesehen werden mufs in eine, die örtlich ist, und in eine andere, die Strom ist (1120). Nun unterstützt Wärme die örtliche Wirkung sehr, und zuweilen ohne dafs dabei die *Intensität* der chemischen Verwandtschaft sehr erhöht zu werden scheint; während wir in anderen Fällen aus den chemischen Erscheinungen gewifs sind, dafs sie auf die Intensität der Kraft einwirkt. Der elektrische Strom wird jedoch nicht durch den Betrag der stattfindenden Wirkung bestimmt, sondern durch die Intensität der betreffenden Affinitäten. Und so können

Digitized by Google

leicht Fälle gebildet werden, wo das Metall, welches den schwächeren Betrag von Wirkung ausübt, defsungeachtet das positive Metall in der Volta'schen Kette ist. So verhält es sich mit Kupfer in verdünnter Salpetersäure, verbunden mit Kupfer in starker Säure (1975), oder Eisen oder Silber in derselben schwachen Säure gegen Kupfer in der starken Säure (1996). Viele der Fälle, wo die heifse Seite zuletzt negativ wird, wie bei Zink in verdünnter Schwefelkalium-Lösung (1953) oder Kadmium und Blei in verdünnter Salpetersäure (1955), sind von dieser Art; und dennoch sind die Umstände und Resultate in voller Uebereinstimmung mit der chemischen Theorie von der Volta'schen Erregung (1918).

1958) Die zwischen Strömen gemachte Unterscheidung, gegründet auf denjenigen Intensitäts-Unterschied, der herrührt von dem Kraft-Unterschied der chemischen Action, die ihre (der Ströme) erregende Ursache ist, ist, glaube ich, eine nothwendige Folge der chemischen Theorie, und ich bekannte mich schon i. J. 1834 zu dieser Meinung [1]) (891. 908. 916. 988). De la Rive hat ein solches Princip i. J. 1836 noch genauer ausgesprochen [2]), indem er sagt, dafs die Intensität der Ströme genau proportional sey dem Verwandtschaftsgrade zwischen den Theilchen, deren Vereinigung oder Trennung die Ströme erzeugt.

1959) Ich halte die Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie für reichlich entschieden durch die experimentellen Resultate, welche nicht mit der Wärmewirkung zusammenhängen (1824 etc. 1878 etc.). Ich betrachte ferner die mit der Wärme erhaltenen Resultate als strenge Bestätigungen der chemischen Theorie; und die vielen Fragen, welche in Bezug auf die erhaltenen mannigfaltigen Resultate entspringen, zeigen mir die Wichtigkeit der Volta'schen Kette zur Er-

1) *Philosoph. Transact.* 1834, *p.* 428. (Ann. Bd. XXXV S. 1.)
2) *Ann. de chimie*, 1836, *LXI. p.* 44.

Digitized by Google

forschung der Natur und der Principe der chemischen Action (1967). Diese Wahrheit hat bereits eine sehr auffallende Erläuterung erhalten durch die von De la Rive mittelst des Galvanometers gemachten Untersuchungen, so wie durch die Forschungen meines Freundes, des Prof. Daniell, über die wahre Natur saurer und anderer zusammengesetzter Elektrolyte [1]).

Fälle von zwei Metallen und Einem Elektrolyt, mit Erhitzung einer Berührungsstelle.

1960) Da Wärme so auffallende Resultate mit Drähten von Einem Metalle lieferte, so hielt ich es für wahrscheinlich, dafs sie auch im Stande seyn würde, in einigen Fällen die gegenseitige Beziehung zweier Metalle abzuändern und selbst umzukehren. Bei Bildung von Ketten mit zwei Metallen und Elektrolyten fand ich als solche Fälle folgende.

1961) In *Schwefelkalium-Lösung* ist heifses Zinn recht positiv gegen kaltes Silber, kaltes Zinn aber sehr schwach positiv gegen heifses Silber, das hiebei rasch anläuft.

1962) In *Aetzkalilösung* ist kaltes Zinn stark positiv gegen heifses Blei, allein heifses Zinn ist noch positiver gegen kaltes Blei. Auch kaltes Kadmium ist positiv gegen heifses Blei, allein heifses Kadmium ist weit positiver gegen kaltes Blei. In diesen Fällen ruft die Wärme zwar grofse Verschiedenheiten hervor, allein die Metalle behalten noch ihre Ordnung.

1963) In *verdünnter Schwefelsäure* ist heifses Eisen *recht positiv* gegen kaltes Zinn, allein heifses Zinn ist *noch positiver* gegen kaltes Eisen. Heifses Eisen ist etwas positiv gegen kaltes Blei, und heifses Blei ist sehr positiv gegen kaltes Eisen. Diefs sind Fälle von wirklicher Umkehrung der Ordnung. Zinn und Blei lassen ihre Stellung genau in derselben Weise umkehren.

1) *Phil. Transact.* 1839, *p.* 97.

Digitized by Google

1964) In *verdünnter Salpetersäure* lassen Zinn und Eisen, so wie Blei und Eisen ihre Stellung ebenfalls umkehren, indem das heifse Metall immer positiv gegen das andere ist. Wenn das Eisen in den warmen Schenkel (1930) getaucht wird, und die Säure darin ist nur mäfsig erwärmt, so scheint es anfangs, als wolle das Zinn das Eisen überwältigen: so schön können die Kräfte an jeder Seite nach Belieben entweder aufgewogen oder überwiegend gemacht werden. Blei ist in beiden Fällen positiv gegen Zinn, doch warm weit mehr als kalt.

1965) Diese Resultate zeigen niedlich, dafs man durch Abänderung der chemischen Verwandtschaften zweier Metalle, in vielen Fällen ein jedes nach Belieben positiv machen kann; obwohl die gegenseitige Berührung dieser Metalle (gesetzt sie sey eine elektromotorische Ursache) *gänzlich ungeändert bleibt.* Sie zeigen, dafs die Wirkung der Wärme die natürlichen Unterschiede der Metalle umkehren oder verstärken kann, je nachdem sie entgegengesetzte oder gleiche Richtung mit den natürlichen chemischen Kräften hat, und so liefert sie eine fernere Bestätigung zu der schon angeführten Masse von Beweisen.

1966) Es giebt hier, wie bei Drähten aus Einem Metalle, einige Fälle, wo die Wärme das Metall negativer macht als es in der Kälte seyn würde. Sie finden sich hauptsächlich beim Schwefelkalium. So ist bei Zink und Kadmium oder Zink und Zinn das kältere Metall das positive. Bei Blei und Zinn ist das heifse Zinn etwas positiv, das kalte Zinn sehr positiv. Bei Blei und Zink ist das heifse Zink ein wenig positiv, das kalte Zink viel positiver. Bei Silber und Blei ist das heifse Silber etwas positiv gegen das Blei, das kalte Silber stärker und recht positiv. In diesen Fällen geht dem Strom ein Moment der Ruhe voraus (1953), während welcher die

Digitized by Google

chemische Action an dem heifsen Metall die Wirksamkeit des Elektrolyten zu demselben mehr schwächt als an dem kalten Metall, und späterhin zeigt das letztere seine Ueberlegenheit.

1967) Bevor ich diese Beobachtungen über die Wirkungen der Wärme schliefse, will ich, wegen des wahrscheinlichen Nutzens der Volta'schen Kette zur Erforschung der inneren Natur der chemischen Verwandtschaft (1959), ein Resultat beschreiben, welches, wenn es sich bestätigt, zu sehr wichtigen Untersuchungen führen kann. Zinn und Blei wurden verknüpft und in kalte verdünnte Schwefelsäure getaucht; das Zinn war ein wenig positiv. Nun erhitzte ich dieselbe Säure und stellte Zinn und Blei, nachdem sie vollkommen gesäubert worden, wieder hinein; jetzt war das Blei ein wenig positiv gegen das Zinn. Ein Temperatur-Unterschied, der nicht auf den einen Contact beschränkt war (da beide elektrolytische Contacte immer dieselbe Temperatur besafsen), bewirkte also einen Unterschied in der Beziehung dieser Metalle zu einander. Zinn und Eisen in verdünnter Schwefelsäure schienen ein ähnliches Resultat zu geben, d. h. in der kalten Säure war das Zinn immer positiv, in der heifsen dagegen das Eisen zuweilen positiv. Freilich waren die Wirkungen nur schwach, und ich hatte nicht Zeit weiter in die Untersuchungen einzugehen.

1968) Man wird mir glauben, dafs die Vorsichtsmafsregeln des sorgfältigen Säuberns der Drähte, der Stellung ihrer Enden, der gleichzeitigen Eintauchung, des Beachtens der ersten Wirkung u. s. w. allemal beachtet wurden.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Digitized by Google

XII. *Ueber die Bemerkungen des Hrn. Becquerel in Betreff meiner vergleichenden Messung der Wirkung einer Kupfer-Zink- und einer Platin-Zink-Kette; von M. H. Jacobi.*

(Gelesen in der Petersburger Academie am 29. Januar 1841, und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

In der Sitzung vom 13. Jan. vorigen Jahres übergab ich der Academie eine Notiz über die vergleichende Messung der Wirkung einer Kupfer-Zink- und einer Platin-Zink-Kette [1]). Diese Notiz hat Hrn. Becquerel Veranlassung gegeben, sich in der Sitzung der Pariser Academie vom 4. Jan. d. J. folgendermafsen auszudrücken:

»Nach dieser Folgerung könnte man glauben, dafs überhaupt in den Säulen das Platin in der Durchlassung der Elektricität (*pour transmettre une plus grande quantité d'électricité*) eine grofse Ueberlegenheit über das Kupfer besitze. Allein diese Ueberlegenheit der Effecte rührt in dem gegenwärtigen Falle nur von einem Umstande, von dem Hr. Jacobi nicht spricht, der indefs einen grofsen Einflufs auf die Wirkung der Säule ausübt, eine Wirkung, welche die Experimentatoren zuweilen vernachlässigen.«

Hr. Becquerel leitet diese Ueberlegenheit der Effecte davon ab, dafs die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf das gesäuerte Wasser einen elektrischen Strom hervorbringe, weit beträchtlicher als der, welcher aus der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds auf dasselbe gesäuerte Wasser entsteht.

Hr. Becquerel fügt hinzu: »Ich habe geglaubt, diese,

1) Vergl. Annal, Bd. L S. 510. *P.*

Digitized by Google

diese, übrigens nicht neuen Bemerkungen machen zu müssen, damit nicht die Experimentatoren zu einem Irrthum über die Ursache der von Hrn. Jacobi erhaltenen Effecte verleitet werden.«

Nach dieser Aeufserung sollte man glauben, meine Notiz enthalte ein so arges Versehen, dafs Hr. Becquerel sich genöthigt sah, dasselbe zu berichtigen. Da die Berechnung meiner Versuche nach der Formel des Hrn. Ohm gemacht ist, so spricht sich das Resultat klar genug über die Ursache der Effecte aus; allein zu dieser Formel glaubte ich noch den Ausdruck für den Maximum-Effect hinzufügen zu müssen, weil man gerade diesen Ausdruck bisher nicht in Rechnung gezogen hat, und er uns in den Stand setzt, verschiedene Volta'sche Combinationen auf eine genaue Weise zu vergleichen. Ich ergreife mit Vergnügen diese Gelegenheit, um mich über die Theorie des Hrn. Ohm auszusprechen: ich glaube sie als einen der ausgezeichnetsten Fortschritte dieses Theils der Physik betrachten zu müssen. Sie vereint unter einen einzigen Gesichtspunkt eine grofse Masse von Thatsachen; sie erklärt alle auf die Stärke des Volta'schen Stroms bezüglichen Erscheinungen vollkommen; endlich ist sie durch die ausgezeichnetsten Physiker bestätigt und erweitert worden. Das Ohm'sche Gesetz, seit dreizehn Jahren in Deutschland bekannt, beginnt gegenwärtig sich in England auszubreiten, und wird, ich hoffe es, den eifrigen Experimentatoren dieses Landes eine neue Richtung geben. In Frankreich ist dasselbe Gesetz, zehn Jahre nach seiner Veröffentlichung, für eine neue Entdeckung ausgegeben und als solche aufgenommen worden.

Da ich für den gegenwärtigen Fall nicht weifs, wie die chemische Reaction, von welcher Hr. Becquerel spricht, der Rechnung zu unterwerfen sey, so habe ich mich begnügt, gemäfs den Beobachtungen, die Ueberlegenheit der Grove'schen Säule davon herzuleiten:

Digitized by Google

1) dafs, für gleichen Querschnitt, der Widerstand in dieser Säule sich zu dem in der Kupfer-Zink-Säule verhält wie 2,4 zu 15,35, und

2) dafs unter den besagten Umständen die elektromotorische Kraft des Platin-Zinks zu der des Kupfer-Zinks wie 23000 zu 14610 ist.

Die für das Widerstandsverhältnifs gefundenen Zahlen haben nichts Ungewöhnliches; denn man weifs seit langer Zeit, dafs die concentrirte Salpetersäure zu den besseren Leitern gehört, und dafs im Allgemeinen der Uebergangswiderstand gering ist, wenn die Metalle in starke Säuren tauchen.

Was die elektromotorische Kraft betrifft, die hauptsächlich von dem Contact der beiden Metalle erzeugt wird, so tritt zu ihr ohne Zweifel, zum Theil, die Kraft, welche aus dem Contact der beiden Flüssigkeiten, oder, wenn man will, aus der gegenseitigen chemischen Reaction entspringt. Das Daseyn eines solchen Effects ist lange geläugnet worden, und erst neuere Versuche haben ihn über Zweifel erhoben. Allein das ist es nicht, was Hr. Becquerel im Auge zu haben scheint; denn wir werden sehen, dafs dieser letztere Effect so unbeträchtlich ist, dafs man die Ueberlegenheit des Platin-Zinks eher jeder anderen als dieser Ursache zuschreiben könnte. Die entgegengesetzte Meinung des Hrn. Becquerel scheint sich auf die von ihm entdeckte und nach ihm benannte Säule zu stützen. Diese Säule besteht bekanntlich aus zwei Platinstreifen, von welchen der eine in concentrirte Salpetersäure und der andere in Aetzkalilösung taucht. Hier haben wir zwei *scheinbar gleiche* Metalle, und die Umstände sind am günstigsten für die chemische Reaction, welche ohne Zweifel zwischen Salpetersäure und Alkali weit stärker ist als zwischen derselben Säure und verdünnter Schwefelsäure. Defsungeachtet hat Hr. Fechner durch sehr sorgfältige, ohne Vorurtheil, und mit aller der seine Arbeiten charakterisirenden Geschicklichkeit und Strenge unternommene Versuche gezeigt, dafs

Digitized by Google

wenn man die Gesammtkraft einer Säule dieser Art durch die Zahl 8,644 ausdrückt, der aus der Reaction der Säure auf das Alkali entspringende Theil dieser Kraft nur 0,140 oder ungefähr ein Sechszigstel beträgt [1]). Diefs Zahlenverhältnifs ist zweifelsohne ungünstig genug für die Annahme von Hrn. Becquerel's Erklärung, und es wird es noch mehr, wenn man den gegenwärtigen Fall untersucht, wo das in Alkali getauchte Platin durch Zink, getaucht in gesäuertes Wasser, ersetzt ist. Es ist zu wünschen, dafs Hr. Fechner, welcher Uebung in diesen Versuchen und die erforderlichen Apparate besitzt, diese Lücke ausfüllen möge.

Beim gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse scheint es mir nicht annehmbar, dafs die chemische Action die alleinige Quelle der Volta'schen Erscheinung sey. Defsungeachtet spielt sie dabei eine grofse Rolle, und ich wage hier einige wohl erwiesene Thatsachen aufzustellen, die mir zu erklären scheinen, worin sie besteht.

1) Ein Volta'scher Strom kann nur existiren durch den Contact heterogener Metalle, oder, überhaupt, heterogener Substanzen.

2) Bleibt man stehen bei Metallen, welche die entschiedensten Wirkungen geben, so kann man sagen, dafs homogene Metalle nur solche sind, die, in eine selbe Flüssigkeit getaucht, keinen Volta'schen Strom erzeugen. Es ist also keine Homogenität vorhanden, wenn ein empfindliches Galvanometer einen Strom anzeigt.

3) Die Metalle werden durch die geringste Veränderung ihrer Oberfläche heterogen. Diese Veränderung kann mechanisch seyn, kann erzeugt werden durch chemische Actionen von solcher Schwäche, dafs sie sich den Reagenzien des Chemikers entziehen; endlich kann sie auch durch diejenigen Kräfte hervorgerufen werden, die Hr. Berzelius katalytische nennt. Das Galvanometer, ein unendlich empfindliches Reagenz, giebt von jeder

1) Siehe Annalen, Bd. XXXXVIII S. 19. *P.*

Digitized by Google

Heterogenität Rechenschaft. Unter diesem Gesichtspunkt sind alle homogenen Metalle, sobald sie in verschiedene Flüssigkeiten tauchen, nicht mehr als die nämlichen zu betrachten. Das Platin, welches sich in Salpetersäure befindet, ist rücksichtlich seiner Volta'schen Zustände, ein anderes Metall als das Platin, welches in Alkali taucht. Diese, auf irgend eine Weise und oft in unendlich kurzer Zeit eintretende Oberflächenveränderung wirkt bald verstärkend oder erhöhend, bald schwächend oder ganz vernichtend auf das natürliche elektromotorische Verhalten der Metalle. Der durch den Contact erzeugte Strom ist für gewöhnlich, vielleicht nothwendig, von einer elektro-chemischen Zersetzung begleitet, deren Producte einen bestimmten Einfluſs ausüben auf die Oberfläche der Metalle, an denen sie sich entwickeln. Dieser Einfluſs, sage ich, hat immer das Streben, die elektromotorische Differenz der Metalle zu annulliren oder compensiren, den Strom zu schwächen und die Volta'sche Action zu zu vernichten, wenn man die Säule sich selbst überläſst. In den Zellensäulen, dieser bewundernswürdigen Entdeckung der neueren Zeit, hat man es in seiner Macht den Strom auf constante Kraft zu erhalten, indem man die Entwicklung schädlicher Substanzen verhindert; bei den bisher bekannten gewöhnlichen Säulen mit Einer Flüssigkeit hat man nicht das Mittel dazu.

4) Im Allgemeinen findet man wohl eine gewisse Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Beschaffenheit; allein bis jetzt hat man die Vorstellungen darüber noch nicht fixiren können.

5) Aus vielen Thatsachen scheint hervorzugehen, daſs die chemische Action den Uebergangswiderstand vermindert.

Aus dieser Aufstellung ersieht man, wie wichtig der Einfluſs ist, den die chemische Action auf die Erscheinungen des Volta'schen Stromes ausübt. Allein dieser

Digitized by Google

Einfluſs ist nur secundär; es ist nicht die primäre Ursache, und in den meisten Fällen wird man durch die Thatsachen gezwungen zu sagen, daſs der Volta'sche Strom da ist, nicht *weil*, sondern *obschon* eine chemische Wirkung stattfindet. In der geschlossenen Säule geschehen die elektrolytischen, thermischen und elektromagnetischen Wirkungen zu gleicher Zeit, mit gleichem Recht und in gleichem Verhältniſs. Gelingt es dereinst diese so verschiedenen Wirkungen durch die nämlichen Einheiten auszudrücken, so wird man vielleicht finden, daſs die durch den Contact erzeugte und unterhaltene Kraft eine eben so constante Gröſse ist als die lebendige Kraft eines in Bewegung begriffenen Systems von materiellen Punkten. Es würde sich alsdann nur darum handeln, diese verschiedenen Aeuſserungen des Stroms so viel wie möglich in Nutzeffect zu verwandeln, eben so wie man sich in der Maschinenkunst bemüht, denjenigen Theil der lebendigen Kraft, der in der Ueberwindung von Widerständen oder in der Erzeugung von, dem Nutzeffect fremdartigen Effecten aufgeht, möglichst zu verringern.

Ich nehme mir noch die Freiheit der Academie die folgenden noch in meinem Tagebuche aufgezeichneten Versuche vorzulegen, die eine Fortsetzung der in meiner früheren Notiz angeführten bilden. Nachdem ich jene Versuche vollendet, blieben die angewandten Säulen geladen, aber geöffnet, noch 14 Stunden stehen. Darauf wiederholte ich die Messungen, und fand folgende Zahlen:

Widerstand des Schraubendrahts.	Kraft der Kupfer-Zink-Kette.	Kraft der Platin-Zink-Kette.
23,1	385	595
135,3	92	133.

Ich muſs bemerken, daſs die Schwankungen der Kraft mir nicht erlaubten, die Messungen mit gröſserer Schärfe zu machen.

Digitized by Google

Die Rechnung nach den bekannten Formeln ergiebt:

	Kupfer-Zink.	Platin-Zink.
Elektromotorische Kraft	13552	22515
Widerstand	12,1	33,9.

Die Kupfer-Zink-Kette hielt 36 Quadratzoll an Oberfläche, die Platin-Zink-Kette, nur 2,5. Daraus folgt, dafs der Widerstand, der bekanntlich im umgekehrten Verhältnifs der Querschnitte steht, für eine Platinfläche von 36 Quadratzoll nur

$$\frac{33,9\times 2,5}{36}=2,3$$

seyn würde. Drückt man durch s, s' die Gesammtoberfläche einer Kupfer- und einer Platin-Säule, so wie durch z und z' die dem Maximum-Effect entsprechende Anzahl von Platten aus, so hat man:

$$s'=s.0,07$$
$$z'=z.0,6$$

was sehr wenig von den früher erhaltenen Zahlen abweicht.

Um diese Resultate zum Theil zu bestätigen, bildete ich aus diesen beiden Ketten eine Säule, in der Weise, dafs die Ströme den Schraubendraht, dessen Widerstand $=23,1$ war, in entgegengesetzten Richtungen durchliefen, also nach folgender Anordnung:

$$\underbrace{P.\overbrace{Z\quad Z}.C}_{\text{Schraubendraht.}}$$

Die Kraft dieser Combination war zu Gunsten des Platins 0,1335 Grm. Macht man die Rechnung, so erhält man:

$$\frac{22515-13552}{23,1+12,1+33,9}=0^{\text{Gr.}},1297,$$

was um $0^{\text{Gr.}},0048$ von der Beobachtung abweicht.

Hierauf bildete ich die folgende Combination:

Digitized by Google

wo zwei Kupfer-Zink-Ketten gegen eine Platin-Zink-Kette wirkten.

Hier war der Strom entgegengesetzt und zu Gunsten der beiden Ketten. Ich hatte die elektromotorische Kraft der neu hinzugefügten Kette nicht gemessen, und überdiefs waren die Schwankungen der Kraft dermafsen häufig, dafs keine genaue Messung möglich war, dennoch erfafste ich einen Moment, welcher mir $0^{gr},043$ als Maafs dieses Stromes gab. In der Voraussetzung, dafs die beiden Kupfer-Zink-Ketten gleich waren, würde man durch Rechnung erhalten:

$$\frac{2.13552-22515}{23{,}1+2.12{,}1+33{,}9}=0^{gr},056,$$

was ein wenig von der Beobachtung abweicht. Nichts destoweniger beweist dieser Versuch, dafs, gemäfs den erhaltenen Zahlen, die Ueberlegenheit des Platin-Zinks nicht grofs genug ist, um dem Strom zweier Kupfer-Zink-Ketten das Gleichgewicht zu halten. Die Vergröfserung der Platinfläche würde hier nichts machen, da sie blofs den Werth des Nenners verändern würde; das Zeichen des Zählers würde sie nicht afficiren.

Zusatz vom Herausgeber.

Wiewohl die Grundlosigkeit der Behauptung des Hrn. Becquerel durch den geehrten Hrn. Verfasser der vorstehenden Notiz genügend dargethan ist, so dürfte es doch nicht unwillkommen seyn, aus meinen Erfahrungen, noch einen directen Beleg dazu beigebracht zu sehen.

Als ich in einer Grove'schen Kette, deren Flüssigkeiten aus concentrirter, mit 4 Gwth. Wasser verdünnter

Digitized by Google

Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bestanden, das Zink in der ersten Säure durch eine Platinplatte ersetzte, sank die Intensität des Stroms auf ein solches Minimum herab, dafs es, bei der geringen Drahtlänge, die in der Sinusbussole auf die Magnetnadel wirkte, nicht möglich war, eine Messung der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes vorzunehmen. Ich kann nur sagen, dafs bei $2\frac{3}{4}$ Quadratzoll eingetauchter Plattengröfse, 0,75 Zoll Abstand der Platten und einer Drahtlänge in der Bussole, gleich 7,27 Zoll Neusilber von 0,166 Lin. Durchmesser, die Stromstärke von Platin-Zink fast 1500 Mal stärker war als die von Platin-Platin. Wenn auch ein entgegengesetztes Resultat noch keinen Beweis für die Entstehung des Stroms aus chemischer Reaction beider Säuren auf einander abgeben würde, so macht doch sicher die Geringfügigkeit der beobachteten Wirkung eine solche Entstehung höchst unwahrscheinlich.

Uebrigens scheint mir die Ursache der grofsen Stromstärke der Grove'schen Kette noch nicht ganz aufgeklärt zu seyn. Man kann sie nicht allein davon ableiten, dafs etwa durch die Salpetersäure die sogenannte Polarisation vollständig aufgehoben sey; denn dasselbe müfste, unseren jetzigen Ansichten zufolge, auch der Fall seyn, wenn man diese Säure durch eine Lösung von Chlorplatin ersetzt, da hiebei die negative Platinplatte fortwährend mit niedergeschlagenen Platin bekleidet und also unausgesetzt mit einer neuen Oberfläche versehen wird. Chlorplatin-Lösung, statt rauchender Salpetersäure genommen, giebt aber, wie ich mich überzeugt habe, nur etwa zwei Drittel der elektromotorischen Kraft, die man, unter sonst gleichen Umständen, mit jener Säure bekommt. Die elektromotorische Kraft von Zink-Platin in Schwefelsäure-Chlorplatin ist sogar geringer als die von Zink-Silber in Schwefelsäure-Silberlösung.

Ich hoffe diese und ähnliche Erfahrungen nächstens ausführlich veröffentlichen zu können. Einstweilen er-

Digitized by Google

laube ich mir noch die Bemerkung, dafs ich in Betreff des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte der Grove'schen und der Daniell'schen Kette so ziemlich dieselben Werthe gefunden habe, wie der Hr. Verfasser vorstehender Notiz, dafs indefs diese Werthe, wie es auch leicht vorauszusehen ist, etwas verschieden ausfallen, je nach der Concentration der angewandten Säuren. Als Beispiel gebe ich die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin für folgende Combinationen von Flüssigkeiten:

Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	rauchende Salpetersäure	28,760
Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33 sp. Gw.	26,614
Conc. Schwefels. + 12 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	25,439
Conc. Schwefels. + 4 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,19 [1])	24,732
Conc. Schwefels. + 12 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,19	23,994
Salpeters. v. 1,19 + 2 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	26,230
Salzsäure v. 1,2 + 2 Gw. Wasser	Salpeters. v. 1,33	26,994
Zinkvitriollösung, gesättigte	Salpeters. v. 1,33	24,597
Kochsalzlösung, gesättigte	Salpeters. v. 1,33	28,010

Zink-Kupfer gab in:

Conc. Schwefels. + 4 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	15,868
Conc. Schwefels. + 8 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	14,776
Conc. Schwefels. + 12 Wasser	Kupfervitriollös. gesätt.	14,384
Conc. Schwefels. + 12 Wasser	Salpeters. Kupferoxyd	14,709

Die Messungen, aus welchen diese Zahlen hervorgingen, wurden an der Sinusbussole mit aller Sorgfalt gemacht. Dennoch gebe ich sie nur als vorläufige Resultate, da es mir, zu verschiedenen Zeiten, bei mehrmaliger Bildung der genannten Ketten, aus übrigens gleichen Materialien, wohl zuweilen, aber nicht immer geglückt ist, ganz dieselben Werthe zu erhalten. Ich werde mich späterhin hierüber noch ausführlicher verbreiten. Nur das möchte ich hier noch erwähnen, dafs ich in den Widerständen beider Ketten, der Grove'schen und der Daniell'schen, bei gleicher Plattengröfse, nicht so sehr

1) Eine besondere Erscheinung, welche bei Anwendung einer Säure von dieser Concentration eintritt, werde ich späterhin beschreiben.

P.

Digitized by Google

bedeutende Verschiedenheiten gefunden habe, bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure mit 4 Gew. Wasser, höchstens im Verhältnifs 2 : 5. Woher diese Differenz zwischen dem Hrn. Verfasser der vorstehenden Notiz und mir, ist mir aufzufinden bis jetzt noch nicht geglückt; doch ist wohl klar, dafs sie von mehr als einem Umstand herrühren kann.

P.

XIII. *Ueber Blendungsbilder; von K. W. Knochenhauer.*

Durch Fechner's Untersuchungen über die subjectiven Nebenbilder (Ann. Bd. L S. 221 und 427) veranlafst, hatte ich im vergangenen Sommer vielfache Beobachtungen über einen einzelnen Zweig dieser Erscheinung angestellt, die mir zum Theil eine Bestätigung und Erweiterung der bisherigen Angaben, zum Theil auch abweichende Resultate lieferten. Da nun keine Hoffnung vorhanden zu seyn scheint, dafs Fechner selbst diesen Gegenstand wieder aufnehme und hierin einzelne von ihm angedeutete Lücken ausfüllen werde, mir aber es ebenfalls zu bedenklich vorkommt, Beobachtungen, deren bleibenden nachtheiligen Einflufs auf die Augen ich seitdem vermerkt habe, weiter auszudehnen, so habe ich in diesem Jahre nur noch Einzelnes einer wiederholten Prüfung unterworfen, worüber ich früher zu keiner ganz sicheren Ansicht gekommen war, und will jetzt den von mir untersuchten, wenngleich ziemlich beschränkten Theil dieser Blendungserscheinungen veröffentlichen. Ich habe mich nämlich bisher nur auf den Fall eingelassen, hellbeleuchtete Objecte, zumal von weifser Farbe, zu be-

Digitized by Google

trachten, und die Nachbilder anzuwenden, wie sie sowohl in den mit einem Tuch dicht verdeckten Augen entstehen, als wenn man dieselben dazwischen öffnet und auf ein vom gewöhnlichen Tageslicht erhelltes weifses Papier richtet. Die nachstehende Tabelle giebt diese Beobachtungen; der Kürze wegen bezeichnen darin die Ausdrücke: Augen zu und Augen auf, die beiden eben genannten Betrachtungsweisen, und die Zahlen geben die sich folgenden Phasen an, deren Lichtstärke, im Verhältnifs zur Umgebung, von Fechner schon hinreichend genau angegeben ist.

I. Auf mattem schwarzem Grunde.

A. Das Object lange Zeit betrachtet.

a) Ein Streifen weifsen Papiers (Zoll breit), im hellen Sonnenschein.

Augen zu.	Augen auf.
1) Str. lichtblau,	1) Str. violett,
2) grün,	2) roth,
3) hellroth, nachher dunkelroth,	3) grün, bleibt, wird aber mehr graugrün.
4) dunkelblau.	

Vor der ersten Phase sind meine Augen gewöhnlich sehr stark geblendet, so dafs ich die ihr bei Fechner noch vorangehende Phase niemals wahrgenommen habe. Das Dunkelblau der vierten Phase erscheint auch dunkelgrünlich, doch bleibt ein sicheres Urtheil in mehreren Fällen schwierig. Bei geöffneten Augen zeigt sich das Dunkelviolett nicht immer, häufig ist unmittelbar die rothe Färbung vorhanden, die nur bei längerem Hinsehen etwas in's Bläuliche übergeht. Noch bemerke ich, dafs die rothe Phase bei geöffneten Augen oft bis zum Dunkelroth bei geschlossenen anhält, ferner dafs der Verlauf der inneren Phasen durch zu häufiges Oeffnen der Augen gestört, und ein mehr oder weniger bedeutender Rückgang veranlafst wird.

Digitized by Google

b) Sonne durch weifsliche Wolken.
Wie vorher.

c) Sonne unmittelbar, doch nur kürzere Zeit betrachtet.

1) verwirrt,	1) bläulich,
2) grün, nachher mit rothem Rand,	2) roth, später mit grünem Rand,
3) roth,	3) grün (theegrün),
4) dunkelblau.	4) gelb (in's Grünliche).

d) Sonne länger betrachtet.

1) blau,	1) undeutlich,
2) blau mit grünem Rand,	2) orange mit röthlichem Rand,
3) grün mit rothem Rand,	3) orange mit grünem Rand,
4) dunkelblau.	4) gelb (grünlichgelb).

e) Sonnenbild von einem Spiegel reflectirt, lange betrachtet.

1) blau,	1) undeutlich,
2) blau mit grünem Rand,	2) orange mit rothem Rand,
3) blau mit grünem, darum mit rothem Rand,	3) orange mit rothem und grünem Rand,
4) blau mit rothem Rand,	4) orange mit grünem Rand,
5) blau mit violettem Rand.	5) gelb.

f) Sonnenbild von einem Spiegel reflectirt, der an den andern Stellen mit schwarzem Zeuge bedeckt war; sehr lange betrachtet.

Nach Uebergang der starken Blendung, die nichts Sicheres wahrnehmen liefs:

1) blau mit grünem Rand,	1) orange mit rothem Rand,
2) blau mit grünem und rothem Rand,	2) orange mit rothem und grünem Rand,
3) blau mit rothem Rand,	3) orange mit grünem Rand,
4) blau.	4) gelb (schwefelgelb).

Bei diesen Sonnenbeobachtungen, die ich der allmäligen Steigerung in der Beleuchtung wegen vollständiger mitgetheilt habe und deren Lücken sich gegenseitig ergänzen, bleiben gleichfalls von den einander gegenüberstehen Phasen die bei geöffneten Augen, wenigstens in der Regel, etwas gegen die bei geschlossenen Augen

Digitized by Google

zurück. Bei der letzten Beobachtung, welche die Augen übermäfsig reizte, erhielt sich die blaue Phase mehrere Wochen hindurch, und ich erblickte fortwährend, wenn ich die Augen auf einen hellen Gegenstand richtete, einen gelben, und wenn ich in's Dunkle sah, einen blauen Fleck; hatte ich den gelben Fleck eine längere Zeit betrachtet, so war bei geschlossenen Augen dieser gelbe zunächst vorhanden, und wich erst nach längerer Zeit dem blauen. Am ersten Abende nach dieser Beobachtung erschienen mir übrigens alle Lichter dunkel blutroth, und noch später flackerte es an der gereizten Stelle im Auge bisweilen hell auf, wie wenn der Nerv erzitterte.

g) Ein Goldblatt, die Sonne abspiegelnd.

Das Goldblatt, direct angesehen, erst grün, dann blau, und ward dunkler als der Grund; hier unterbrochen

1) Lichtblau,	1) schönblau,
2) grün,	2) roth (aus blau in rosenroth)
3) roth,	3) grün bleibt als theegrün.
4) dunkelblau.	

Wurde die Beobachtung unterbrochen, wenn das Goldblatt grün erschien, so zeigte sich bei geschlossenen Augen vor der lichtblauen Phase noch eine schnell vorübergehende, erst grüne, dann gelbe, bisweilen nur eine gelbe; selbst bei geöffneten Augen habe ich hier einmal erst eine grüne Phase wahrgenommen.

h) Ein hellgrüner (glänzender) Streifen } im hellen
Ein licht erdgelber Streifen } Sonnenschein
Wie ein weifser Streifen, nur fehlte bei geöffneten Augen die erste Phase.

i) Derselbe hellgrüne Streifen im matten Sonnenschein.

1) hellroth,	hellroth.
2) dunkel.	

k) Ein dunkelblauer Streifen, im Sonnenschein.

1) orange,	orange.
2) dunkel.	

Digitized by Google

l) Eine Stange Siegellack, im Sonnenschein.

1) blau, 2) dunkel.	blau.

m) Ein blutrother Streifen, im Sonnenschein.

blau.	blau.

n) Dieselben Streifen, auch der erdgelbe und das Goldblatt, bei gewöhnlichem Tageslicht.

Complementäre Farbe.	Complementäre Farbe.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs der dunkle Grund, wenigstens in der näheren Umgebung, eine complementäre Färbung zur Phase des Objects zeigt, worüber die späteren Beobachtungen das Genauere angeben.

B. Das Object nur momentan betrachtet.

Wenn die Augen mit einem Tuch bedeckt sind, darf man sie nur schnell einmal öffnen, doch mufs man dieses Oeffnen und Verdecken erst einige Male wiederholen, bis die Erscheinung ganz deutlich und vollständig wird.

a) Ein weifser Streifen, im hellen Sonnenschein.

Augen zu.	Augen auf.
1) Str. roth, funkelte nur über, 2) lichtblau, violett, röthlicher werdend, 3) schmutzig gelb (etwas grünlich), 4) saftgrün.	nur grün, im Anfange am deutlichsten, doch noch bei der dritten und vierten Phase.

b) Farbige Streifen, im Sonnenlicht.

Augen zu.

1) in ihrer natürlichen Farbe,
2) mehr blau oder mehr röthlich, je nachdem es die complementäre Farbe verlangt,
3) meist dunkel, doch grün.

Ist das Sonnenlicht recht intensiv und die Färbung der Streifen nicht zu dunkel, so folgen die Phasen, mit

Digitized by Google

Ausnahme der ersten, in der jeder Streifen in seiner natürlichen Farbe erscheint, fast genau eben so wie beim weifsen Streifen; bei geöffnetem Auge erscheinen sie indefs immer grünlich.

c) Das hellröthliche, meiner Wohnung gegenüberliegende Theatergebäude mit grünen Fenstern und Thüren; im hellen Sonnenschein.

1) in seiner natürlichen Farbe, stark flimmernd,
2) licht veilchenblau mit grünen Fenstern,
3) saftgrün mit violetten Fenstern.

d) Ein nahes hellgrünes Hintergebäude, in hellem Sonschein.

1) in seiner eigenen Farbe, flimmernd,
2) veilchenblau, etwas röthlich, mit hellgrünen Fenstern,
3) gelblichgrün mit undeutlichen Fenstern,
4) dunkel saftgrün mit hellblauen Fenstern.

e) Sonne unmittelbar.

Die Phasen gehen in die unter *A*, *b* gegebenen über, nur dafs zuerst die lichte Sonne selbst erscheint; die Blendung ist hier zu stark.

II. Auf weifsem Grunde.

A. Das Object längere Zeit betrachtet.

a) Ein schwarzer Streifen, im Sonnenschein. (Bei directem Ansehen Ränder grün).

Augen zu.	Augen auf.
1) Grund blau, Streifen roth, in der Mitte schwarz,	Grund roth, Str. grün,
2) Grund grün, Str. roth, nach und nach in der Mitte blau,	
3) Grund roth durch gelb, Str. blau,	Grund grün, Str. roth.
4) Grund dunkelroth, Str. blau, in der Mitte hellröthlich,	bleibt.
5) Grund dunkelblau, Str. lichtröthlich.	

Digitized by Google

Bei geöffneten Augen habe ich nur die beiden angegebenen Phasen beobachtet, von denen die letztere nach und nach undeutlich wird. Bei geschlossenen Augen ist der Streifen in der ersten Phase um desto mehr in seiner Mitte dunkel, je breiter er ist, da die Färbung vom Rande aus entsteht. Ferner erscheint der Streifen in der dritten Phase auch blaugrün, selbst ganz grün, namentlich, wenn man die Augen dazwischen öfter geöffnet hat. Nach sämmtlichen Beobachtungen schreitet endlich die Färbung des Streifens in seiner Mitte etwas schneller vorwärts; als die Phasen des Grundes.

b) Dunkelfarbige Streifen, im Sonnenschein.

Wie der schwarze, selbst bei halb farbigen, halb schwarzen Streifen.

c) Farbige Streifen, bei Tageslicht.

Der Streifen complementär, später bläulich; der weifse Grund mit der Farbe des Streifens. Bei einem schwarzen Streifen kann man nur einen blauen wahrnehmen.

d) Ein Fenster mit seinem Kreuze, bei hellem Himmel. (Bei directem Ansehen Kreuz röthlich, Ränder grün.)

1) Himmel blau, Kreuz dunkel mit rothen Rändern,	1) Himmel roth, Kreuz grün,
2) Himmel grün, Kreuz dunkel mit rothen Rändern, auch ganz röthlich,	
3) Himmel roth, Kreuz blau, auch bläulichgrün, wird heller,	2) Himmel grün, Kreuz roth.
4) Himm. dunk. (blau auch meergrün) auch hellroth.	

Die Beobachtungen dieser Art sind je nach der gröfseren oder geringeren Helligkeit des Himmels am meisten complicirt. Bisweilen folgt bei etwas dunklern Himmel der ersten Phase unmittelbar die dritte, ja ich habe an einem Tage, wo der Himmel einzelne weifse hellglänzende Wolken hatte, nur an diesen Stellen die zweite Phase gesehen, wogegen sie an den übrigen Theilen fehlte.

Das

Digitized by Google

Das grüne Kreuz in der dritten Phase zeigt sich vornehmlich dann, wenn man die Augen inzwischen geöffnet hat, sonst scheint es mehr blau zu bleiben. Wenn ferner die letzte Phase noch recht deutlich auftritt, so hat sie eine Neigung in's Grünliche zu spielen, doch auch hier meist nach Oeffnen der Augen. Endlich bleibt nach diesen Beobachtungen der Eindruck von einem licht bläulichen, etwas violettem Kreuze noch lange in den Augen zurück, den man namentlich nach einem schnellen Schlusse derselben empfindet.

c) Dasselbe bei grauem, trübem Himmel.

Augen zu.

1) Himmel blau, Kreuz lichtroth (ziemlich undeutlich)
2) - roth, - erst grün, dann dunkelblau,
3) - orange, - lichtblau,
4) - dunkelblau (grün?), Kreuz licht röthlich.

B. Das Object nur momentan betrachtet.

a) Ein schwarzer Streifen, im Sonnenschein.

Augen zu.

1) Grund licht röthlich, flimmernd, Streifen schwarz,
2) - licht veilchenblau, gegen Ende Grund röthlich, Streifen grün,
3) - schmutzig gelb, Str. aus Grün in Violett,
4) - saftgrün, - violett.

b) Dunkelfarbige Streifen, im Sonnenschein.

Wie vorher, nur in der ersten Phase: Grund licht röthlich, Streifen in seiner natürlichen Farbe.

c) Fenster bei hellem Himmel.

1) Himmel röthlich, Kreuz dunkel,
2) - blau, dann veilchenblau zuletzt mehr röthlich, Kreuz grün, doch neben dem blauen Himmel auch zuvor orange.
3) - schmutzig gelb, Kreuz hellblau,
4) - saftgrün, Kreuz licht veilchenblau.

Digitized by Google

Indem ich das Fensterkreuz nach und nach länger ansah, überzeugte ich mich davon, dafs sich die erste Phase immer mehr verkürzt, während sich die zweite ausdehnt, und aus sich den blauen und rothen Himmel entwickelt, zwischen welche endlich der grüne Himmel eintritt; die dritte Phase kommt hierbei nicht zum Entstehen, und die vierte geht immer mehr in eine ganz dunkelgrüne oder dunkelblaue über, womit sich zugleich die complementäre Färbung des Kreuzes umändert.

Aus den vorstehenden Beobachtungen glaube ich folgende Resultate ziehen zu dürfen:

1) Von Nachbildern sind zwei Arten zu unterscheiden; bei der einen sind die Nachbilder im geschlossenen und geöffneten Auge gleichfarbig, nämlich complementär zu dem betrachteten Objecte, bei der andern dagegen sind die Nachbilder im geschlossenen und geöffneten Auge zu einander selbst complementär. Ich will die erste Klasse subjective Nachbilder, die andere Blendungsbilder nennen. Ueber die erste Klasse kann nach den Beobachtungen I, *A*, *i*—*n* kein Zweifel seyn, und das Daseyn der andern bestätigen zunächst die centralen Flecke in den Beobachtungen I, *A*, *d*—*f*, wo das Orange im geschlossenen Auge nirgends erscheint. Wenn sich übrigens die complementären Bilder, der Zeit ihres Entstehens nach, nicht ganz vollkommen decken, so findet dasselbe auch bei blofs geschlossenem Auge in den Beobachtungen II, *A*, *a* und *b* statt, wo die complementäre Färbung des Streifens etwas voraneilt.

2) Von Blendungsbildern sind wieder drei Arten zu unterscheiden. Bei der totalen Blendung zeigt das geschlossene Auge Blau, das geöffnete Orange, übergehend in Gelb. Die Phase ist bleibend. Bei der mittleren Blendung sind die Farben im geschlossenen Auge nach einander Blau und Grün, welche zusammengehören, dann Roth, das bei etwas geringerer Blendung in's Gelbliche überspielt; bei geöffnetem Auge zeigen sich als com-

Digitized by Google

plementäre Phasen erst ein rothes, dann ein grünes Bild. Bei der momentanen Blendung erscheint im geschlossenen Auge eine blaue, dann violette und etwas röthliche Phase, der im geöffneten Auge eine grüne entspricht.

3) Mit den Blendungsbildern der beiden letzten Klassen sind noch subjective Bilder verbunden. Denn abgesehen davon, dafs bei nicht zu starker Blendung bei der zweiten Klasse im geschlossenen Auge der Eindruck des Objectes selbst vorangeht, erblickt das geöffnete Auge zunächst die complementäre Färbung (*A*. I, *g*), die im geschlossenen unterdrückt wird. Hieraus erkläre ich mir auch in I, *A*, *a* die violette Phase, da nach I, *B*, *a* der unmittelbare Eindruck vom weifsen Papiere im Sonnenschein ein röthlicher ist. Ferner schliefst sich an die innere rothe Blendungsphase eine blaue oder dunkelgrüne subjective Phase an, so dafs bei geöffnetem Auge hier kein Wechsel der Phasen stattfindet. — Der momentanen Blendung geht zunächst im geschlossenen Auge der Eindruck vom Objecte selbst jedesmal voran (I, *B*, *a*—*d*). Ihr folgt ferner ein grünes subjectives Bild, zwischen welchem Wechsel eine gelbe Phase auftritt, die zwar keiner von beiden Gattungen ausschliefslich vindicirt werden kann, aber wohl mehr noch der Blendung angehört; sie liefert nur einen verworrenen Eindruck.

4) Wo helle Objecte von dunkeln begränzt werden, zeigt sich im nicht getroffenen Theile des Auges, bis auf eine gewisse Gränze hin, eine complementäre Färbung, bei der in der zweiten Blendungsklasse Blau mit Grün zu Roth als complementär auftreten. Ueberhaupt sind hier Blau und Grün so innig mit einander verbunden, dafs ich behaupten möchte, etwas mehr Licht im Auge sey jedesmal im Stande, das Blau in Grün umzusetzen (II, *A*, *a* und *d*).

5) Sollen die Blendungsbilder der zweiten Art deutlich hervortreten, so müssen die hellen Objecte selbst

Digitized by Google

von dunkeln begränzt seyn; ein weifser Bogen Papier im Sonnenschein lange betrachtet, giebt nur eine verworrene Blendung ohne stetigen Wechsel der Phasen.

6) Bei directem Ansehen heller Objecte entwickelt sich auf ihnen die complementäre Farbe, wonach das Goldblatt blau erscheint. Dunkle Objecte tragen die Färbung der hellen Umgebung, und nur wo sich das Auge von ihnen auf die letztere hinwendet, kommt die complementäre Farbe zum Vorschein; daher ist das Fensterkreuz, direct angesehen, röthlich und hat grüne Ränder, eben so der schwarze Streifen auf weifsem Grunde (II, *A*, *a*).

XIV. *Ueber das verschiedene Verhalten der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Wasser in Bezug auf die Dichtigkeit;*

von Hermann Kopp.

In einer früheren, das specifische Gewicht von Mischungen in *bestimmten* (stöchiometrischen) Verhältnissen untersuchenden, Abhandlung, welche im Sommer 1838 geschrieben und im XXXXVII. Bande dieser Annalen veröffentlicht wurde, äufserte ich, nächstens auch auf die Regelmäfsigkeit der Dichtigkeitsänderungen, welche Mischungen in *willkührlichen* Verhältnissen, besonders Verdünnungen, erleiden, zurückkommen zu wollen. Obgleich ich seit der gedachten Zeit fast stets damit beschäftigt war, der so eingegangenen Verpflichtung nachzukommen, so verursachte doch die Ausgedehntheit des Stoffs und die Erweiterung des Plans der Bearbeitung, statt mich auf eine Untersuchung der Dichtigkeitsänderungen zu beschränken, eine möglichst vollständige Dar-

Digitized by Google

legung der Eigenschaften überhaupt von Mischungen in willkührlichen Verhältnissen zu versuchen, dafs erst jetzt diese Bearbeitung vollendet und als erster Theil meiner physikalisch-chemischen Beiträge unter dem Titel: » *Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile* « erschienen ist.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Mischungen in willkührlichen Verhältnissen blieb von jeher hinter der von stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen zurück, und wurde überhaupt nur selten verfolgt; nur wenige dahin einschlagende einzelne Parthieen sind bearbeitet. — Am vollständigsten glaubt man die Eigenschaften der Mischungen aus Alkohol und Wasser untersucht, am genausten unter diesen Eigenschaften die in Bezug auf die Dichtigkeit statthabenden Erscheinungen. Eine Nachweisung, wie selbst diesen Untersuchungen (obgleich sie für so weit gediehen angesehen werden, dafs man sie beinahe als einen besonderen Zweig der Wissenschaft, die Alkoholometrie, unterscheidet) höchst wichtige und merkwürdige Erscheinungen entgangen sind, dient vielleicht am besten dazu, um zu zeigen, auf welchem unvollkommenen Standpunkt sich die Kenntnifs der Eigenschaften von Mischungen in willkührlichen Verhältnissen noch befindet, um die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Publikums auf Arbeiten über diesen Gegenstand zu lenken, und um zu weiteren Nachforschungen zu veranlassen. Zu diesem Zweck erlaube ich mir hier einiges aus dem angeführten Werkchen Entlehnte zusammenzustellen.

Die Dichtigkeit der Mischungen aus Alkohol und Wasser in allen möglichen Mischungsverhältnissen und bei sehr verschiedenen Temperaturen ist experimentell so vielfach und genau untersucht, dafs man diese Beobachtungen mit Zuversicht zu Grund legen kann, um zu erforschen, welche Erscheinungen bei Zusammenbringung

Digitized by Google

von Mischungen aus Alkohol und Wasser unter einander oder mit Alkohol oder mit Wasser eintreten.

In Beziehung hierauf zog bisher besonders der Umstand die Aufmerksamkeit der Physiker auf sich, dafs, während Alkohol mit Wasser gemischt immer Zusammenziehung ergiebt, die Mischung eines sehr wäfsrigen Weingeists mit Wasser Ausdehnung hervorbringt. Rudberg und später Poggendorff gaben die allgemeinen Bedingungen für das Eintreten dieser auffallenden [illegible]nung an.

Rudberg bestimmte aufser[illegible] noch genauer die Mischung aus Alkohol [illegible] Wasser, bei welcher die stärkste Zusammen[illegible]nung eintritt. Er bestimmte sie nur für Eine (für mittlere) Temperatur, ohne Rüksicht auf die Frage, ob vielleicht diese Mischung bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene sey; aber er fand, dafs die Zusammenziehung, welche bei Bereitung der von ihm bestimmten Mischung eintritt, bei niederer Temperatur gröfser ist als bei höherer, dafs sie mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Diefs ist auch vollkommen richtig; aber Rudberg ging weiter, und glaubte, was sich ihm bei dieser Einen Mischung ergeben hatte, auf alle Mischungen aus Alkohol und Wasser ausdehnen zu können. Er sagt: der Umstand, dafs für dieselbe Mischung aus Alkohol und Wasser die Contraction bei höherer Temperatur kleiner ist als bei niedrigerer, liefs sich voraussehen. Denn da bei einer niedrigeren Temperatur die Partikeln der Flüssigkeiten näher an einander liegen, als bei einer höheren, so ist auch ihre gegenseitige Anziehung, d. i. die Contraction, gröfser.

Wir haben hier ein Beispiel, dafs einer der vorsichtigsten und ausgezeichnetsten Physiker sich verleiten liefs, eine, wenn gleich wahrscheinliche, Voraussetzung zu machen, welche sich ihm bei näherer Prüfung an den Versuchen als nicht allgemein gültig erwiesen hätte.

Das Statthaben der Zusammenziehung oder Con-

Digitized by Google

traction giebt sich dadurch zu erkennen, dafs E, das wirkliche specifische Gewicht einer Mischung, gröfser ist als e, das für diese Mischung aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältnifs berechnete. Das Verhältnifs beider specifischen Gewichte zu einander giebt uns den *Contractionscoëfficienten* $\frac{E}{e} = 1 + Z$, und Z ist die *Contraction* als quantitative Bestimmung, nämlich der Raum, um welchen sich die Summe der Volume zweier Bestandtheile von dem Volum unterscheidet, welches die Mischung aus ihnen einnimmt; dieses letztere $= 1$ gesetzt. Könnte man also ein Maafs einer Mischung, für welche der Contractionscoëfficient $1 + Z$ gilt, plötzlich in seine Bestandtheile zerlegen, so würden diese zusammen Z Maafse mehr erfüllen, als die vorher bestandene Mischung.

Wie für die Mischung mit der gröfsten Contraction (diejenige, welche 1 Atom, 46,25 Gewichtsprocente, Alkohol auf 6 Atome, 53,75 Gewichtsprocente, Wasser enthält) der Contractionscoëfficient mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, zeigt folgende Zusammenstellung.

Nach meiner Berechnung der Angaben von Tralles hat diese Mischung den Contractionscoëfficienten:

für 30° F.:	$1 + Z = 1{,}04115$
- 60	1,03721
- 100	1,03317

Dieselbe Mischung hat nach meiner Berechnung der Delezennes'schen Versuche den Contractionscoëfficienten:

für 0° C.:	$1 + Z = 1{,}03838$
- 18	1,03545
- 36	1,03255
- 54	1,03086

Für diese Mischung nimmt also unzweifelhaft die Contraction mit der Zunahme der Temperatur ab; aber

Digitized by Google

es giebt auch Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche sich in Bezug hierauf gerade umgekehrt verhalten.

Die Berechnung der Tralles'schen Angaben zeigt z. B., dafs eine Mischung aus Alkohol und Wasser, welche 8,054 Gewichtsprocente des ersteren auf 91,946 Gewichtsprocente des letzteren enthält, den Contractscoëfficienten hat:

für	30° F.:	$1+Z=1{,}00626$
-	60	1,00709
-	80	1,00765
-	100	1,00805.

Diese Mischung zeigt also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur.

Eben so ergeben die Versuche von Delezennes als den Contractionscoëfficienten einer Mischung aus 10 Gewichtstheilen Alkohol auf 90 Gewichtstheile Wasser:

für	0° C.:	$1+Z=1{,}00784$
-	18	1,00911
-	36	1,01007
-	54	1,00921.

Auch in diesem Falle finden wir also Zunahme der Contraction bei Zunahme der Temperatur. Für 54° C. ergiebt sich zwar der Contractionscoëfficient aus Delezennes Beobachtungen kleiner als für 36°; die Versuche bei der ersteren, schon ziemlich hohen, Temperatur sind indefs zu grofsen Schwierigkeiten ausgesetzt, als dafs sie die eben bemerkte, aus den weit zuverlässigeren Versuchen von 0° bis 36° folgende, Thatsachen widerlegen könnten.

Die Mischungen aus Alkohol und Wasser zerfallen nämlich in zwei Gruppen, welche sich in Beziehung auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur ganz entgegengesetzt verhalten. Während bei den alkoholreicheren Mischungen die Contraction mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst sie bei den sehr alkoholarmen mit der Zunahme der Temperatur. Dieser Ge-

Digitized by Google

gensatz zeigt sich besonders deutlich in folgender Zusammenstellung, welche ganz aus den Angaben von Tralles hergeleitet ist.

Mischt man 10 Maafs Wasser mit 90 Maafs Alkohol
bei 30° F., so erhält man 98,34 Maafs Mischung
- 60 - - - - 98,43 - -
- 80 - - - - 98,50 - -
- 100 - - - - 98,54 - -

nämlich die Contraction wird kleiner, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Mischt man aber 10 Maafs Alkohol mit 90 Maafs Wasser
bei 30° F., so erhält man 99,37 Maafs Mischung
- 60 - - - - 99,30 - -
- 80 - - - - 99,25 - -
- 100 - - - - 99,21 - -

nämlich die Contraction wird gröfser, bei je höherer Temperatur man die Mischung vornimmt.

Dieser vollkommene Gegensatz in dem Verhalten sonst für ähnlich anzusehender Mischungen scheint mir die Aufmerksamkeit der Naturforscher im hohen Grade zu verdienen.

Wenn ein Theil der Mischungen aus Alkohol und Wasser bei höherer Temperatur eine geringere Contraction zeigt als bei niederer, ein anderer Theil aber ein entgegengesetztes Verhalten befolgt, so mufs es Eine Mischung geben, welche bei *allen* Temperaturen *gleiche* Contraction erleidet.

Diese Mischung habe ich, sowohl nach Delezennes Versuchen als nach Tralles Angaben, bestimmt. Es ist die von 16,5 Gewichtsprocenten Alkohol, und sie kann als eine Verbindung von 1 Atom Alkohol mit 26 Atomen Wasser angesehen werden.

Die Contraction ist nicht die einzige Eigenschaft, hinsichtlich welcher die Mischungen aus Alkohol und Wasser in zwei entgegengesetzte Gruppen zerfallen. Auch

Digitized by Google

die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme begründet einen solchen Gegensatz. Mischungen aus Alkohol und Wasser, welche weniger als 16,5 Gewichtsprocente des ersteren enthalten, dehnen sich weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältnifs erwarten sollte; Mischungen hingegen, welche mehr als 16,5 Gewichtsprocent enthalten, dehnen sich stärker aus.

Diese Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Ausdehnungsfähigkeit, steht mit der Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Aenderung der Contraction mit der Temperatur, in nothwendigem Zusammenhang; beide bedingen sich gegenseitig. In dem angeführten Schriftchen habe ich die Abhängigkeit beider Eigenthümlichkeiten unter sich auseinandergesetzt.

Ich will hier noch einige Resultate kurz anführen, welche sich mir in Bezug auf die Dichtigkeitsänderung bei Mischungen aus Alkohol und Wasser ergaben.

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die gröfste Contraction eintritt, ist bei allen Temperaturen dieselbe (sie ist, wie schon Rudberg fand, die von 1 Atom Alkohol auf 6 Atome Wasser).

Die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die gröfste Differenz zwischen dem wirklichen specifischen Gewicht und dem aus den Dichtigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältnifs berechneten statt hat, ist gleichfalls bei allen Temperaturen dieselbe; sie ist die von 1 Atom Alkohol auf 7 Atome Wasser.

Zwei Mischungen, deren jede weniger als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältnifs zu einander gemischt, *Ausdehnung;* zwei Mischungen, deren jede mehr als 16 Gewichtsprocente Alkohol enthält, zeigen, in *jedem* Verhältnifs zu einander gemischt, *Zusammenziehung.*

Wasser zeigt, zu einer Mischung von weniger als

Digitized by Google

23,87 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältnifs gemischt, *Ausdehnung*.

Wasser *kann*, einer Mischung von mehr als 23,87 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Zusammenziehung* zeigen.

Wasser *kann*, zu einer Mischung von weniger als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, *Ausdehnung* zeigen.

Wasser zeigt, zu einer Mischung von mehr als 56,89 Gewichtsprocent Alkohol in *jedem* Verhältnifs gemischt, *Zusammenziehung*.

Wasser, zu einer Mischung von 23,87 bis 56,89 Gewichtsprocent Alkohol gemischt, zeigt, je nach dem Verhältnifs der Zumischung, *bald Zusammenziehung*, *bald Ausdehnung*.

Eine solche Bestimmung der hier mitgetheilten Gränzen mangelte bisher, obgleich die Thatsachen im Allgemeinen bekannt waren. Die Methode, vermittelst welcher diese Gränzen gefunden wurden, beruht auf zu allgemeinen Betrachtungen, und ihre Mittheilung würde zu weit führen, als dafs sie hier Platz finden könnte; ich mufs vielmehr betreffs ihrer wieder auf das im Eingang erwähnte Schriftchen zurückverweisen.

XV. *Ueber einige Elektro-Nitrogurete.*

Hrn. R. Grove ist es nach vielen Versuchen geglückt, das Ammonium-Amalgam mittelst starrer Kohlensäure zum Gefrieren zu bringen und dadurch permanent zu machen. Hierauf versuchte er eine permanente Verbindung darzustellen, indem er eine Lösung von Salmiak mit einer ungemein schmelzbaren Legirung an der Kathode elektrolysirte; allein der Versuch war ganz erfolglos. Nun dachte

Digitized by Google

er, dafs bei Anwendung eines oxydirbaren Metalls an der Anode, welches sich in Gemeinschaft mit dem an der Kathode freiwerdenden Wasserstoff und Stickstoff reduciren könnte, wohl eins dieser Elemente oder beide mit dem starren Metall eine bleibende Verbindung eingehen möchten, und diese Idee verwirklichte sich beim Kadmium und Kupfer vollkommen. An der Kathode sammelte sich eine schwammige Masse, die auf der Flüssigkeit schwamm, und die, nach Waschung und Trocknung, durch Erhitzen in einer Retorten-Röhre zerlegt ward. 5 Gran der Zink-Verbindung gaben 0,73 Kub. Zoll eines bleibenden Gases, welches aus Stickstoff mit einem Viertel Wasserstoff bestand. (Letzterer rührte, nach Hrn. G., von der Reaction des Metalls auf verbundenes Wasser her.) Dieselbe Menge der Kadmium-Verbindung gab 0,207 Kub. Zoll Stickstoff, ohne Beimischung von Wasserstoff. Ein gleiches Gewicht der Kupfer-Verbindung gab 0,107 Stickstoff. Keine dieser Verbindungen lieferte Ammoniak. Das spec. Gewicht derselben war respective 4,6; 4,8; 5,9. Eine gemischte Lösung von Goldchlorid und Salmiak, mit Platin-Elektroden analysirt, gab ein schwarzes Pulver von 10,3 spec. Gew., von dem 5 Gran bei Erhitzung nur 0,05 Kub. Zoll Gas lieferten.

Die Aehnlichkeit im Ansehen und der Bildungsweise dieser Verbindungen mit dem Mercurio-Ammoniacal-Amalgam hält Hr. G. für einen starken Beweis der Einerleiheit ihrer Zusammensetzung, und die Wandelbarkeit der letzteren Substanz schreibt er der Beweglichkeit des Quecksilbers zu. Die obigen Versuche reihen sich unmittelbar an die von Thénard, Savart und Anderen über die Veränderungen der physikalischen Beschaffenheit von Metallen, über welche Ammoniak hinweggeleitet worden. (*Phil. Mag. Ser. III Vol.* 18 *p.* 548.)

Digitized by Google

XVI. *Bemerkungen über einige Harze; von Heinrich Rose.*

1) Elemiharz.

Vor einiger Zeit hatte ich zu zeigen gesucht, dafs das krystallinische Elemiharz, wenn es unter dem Mikroskope nur krystallinische Nadeln ohne Einmengung von glasartigen Massen zeigt, immer von derselben Zusammensetzung sey, welche durch die Formel $40\,C + 68\,H + O$, oder vielmehr durch $40\,C + 66\,H + O$ ausgedrückt werden könne, dafs aber unter gewissen Umständen das Harz eine andere Zusammensetzung zeigt, mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff enthält, wenn es mit glasartigen, nicht krystallinischen Massen gemengt ist [1]).

Hr. Hefs glaubt, dafs bei den Analysen, aus welchen letzteres Resultat hervorgegangen sey, eine nur unvollständige Verbrennung des Harzes statt gefunden habe, ohne indessen durch Versuche sich selbst von der Wahrheit seiner Vermuthung zu überzeugen [2]).

Da ich früher nicht mit Bestimmtheit die Methoden angeben konnte, durch welche sich das sauerstoffreichere, nicht krystallinische Harz bildet, so habe ich später hierüber einige Untersuchungen angestellt.

Wenn Elemiharz in kochendem Alkohol aufgelöst wird und sich aus der Auflösung durch's Erkalten ausscheidet, so hat es, wenn es von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird, immer dieselbe, oben angeführte Zusammensetzung, aber auch immer, unter dem Mikros-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 61.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXXIX S. 219.

Digitized by Google

kope untersucht, eine krystallinische Beschaffenheit, ohne Einmengung von nicht krystallinischen Massen.

Löst man indessen krystallinisches Elemiharz in so vielem Alkohol auf, dafs beim Erkalten sich nichts aus der Flüssigkeit ausscheiden kann, und dampft die Auflösung entweder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei höchst gelinder Wärme sehr langsam ab, so bilden sich neben den ausgeschiedenen krystallinischen Nadeln nicht krystallinische glasartige Massen, besonders am Rande der Flüssigkeit. Dieselben sehen entweder ganz vollkommen weifs aus, und sind dann mit unbewaffnetem Auge vom krystallinischen Harze nicht zu unterscheiden, oder sie sind schwach gelblich gefärbt, auch selbst wenn das Abdampfen, ohne erhöhte Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure stattgefunden hat. Enthält das krystallisirte Harz von dieser nicht krystallinischen Substanz, so zeigt die Analyse in demselben immer weniger Kohle und mehr Sauerstoff, bei einem nicht sehr veränderten Gehalt von Wasserstoff. Ich habe das Harz, besondes auch wohl weil ich die Versuche nicht lange genug fortgesetzt habe, nicht von einem so bedeutend geringen Kohlengehalt wie früher erhalten, aber durch diese früheren Versuche wurde es klar, dafs das nicht krystallinische Harz wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse wie im Wasser, nicht wohl durch Aufnahme von Alkohol aus dem krystallisirten entstanden sey.

Trennt man die glasartigen Massen von dem gröfseren Theile der zugleich erhaltenen krystallinischen Nadeln, löst sie von Neuem in vielem Alkohol auf, und dampft die Auflösung, eben so langsam wie früher, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei einer sehr gelinden Wärme ab, so erhält man ähnliche Resultate, nämlich glasartiges und krystallinisches Harz; nur enthält dasselbe noch weniger Kohle und mehr Sauerstoff.

Das Harz wurde jedesmal vor der Untersuchung so

Digitized by Google

lange im Wasserbade erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor dabei immer ein oder einige Centigrammen auf zwei bis drei Decigrammen. In den folgenden Analysen war das Harz nur einmal in Alkohol aufgelöst und auf die erwähnte Weise behandelt worden. Zu den verschiedenen Analysen wurden Harze von verschiedenen Bereitungen angewandt.

0,2765 Grm. des Gemenges vom glasartigen und krystallinischen Harze gaben 0,817 Grm. Kohlensäure und 0,2765 Grm. Wasser [1]).

0,2235	Grm.	gaben	0,666	Grm.	Kohlensäure	und	0,225	Grm. Wasser
0,214	-	-	0,6335	-	-	-	0,2095	- -
0,201	-	-	0,610	-	-	-	0,208	- -
0,219	-	-	0,658	-	-	-	0,221	- -
0,210	-	-	0,616	-	-	-	0,211	- -

Dieſs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohle	81,70	82,40	81,85	83,19	83,08	81,11
Wasserstoff	11,11	11,19	10,88	11,50	11,21	11,16
Sauerstoff	7,19	6,41	7,27	4,59	5,71	7,73

Zu den folgenden Analysen war das Harz zwei Mal in Alkohol aufgelöst, und bei höchst gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe abgedampft worden. Von diesem Gemenge des krystallisirten und glasartigen Harzes gaben:

0,247	Grm.	0,7215	Grm.	Kohlensäure	u.	0,255	Grm.	Wasser
0,222	-	0,619	-	-	-	0,209	-	-
0,218	-	0,638	-	-	-	0,222	-	-
0,214	-	0,611	-	-	-	0,214	-	-

Dieſs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	80,77	77,10	80,92	78,95
Wasserstoff	11,47	10,46	11,31	11,11
Sauerstoff	7,76	12,44	7,77	9,94.

1) Da diese Abhandlung schon vor einiger Zeit geschrieben worden ist, so ist in derselben bei der Berechnung des Kohlegehalts aus der

Digitized by Google

Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit der des krystallisirten Harzes, so findet man, dafs jene alle weniger Kohle und mehr Sauerstoff enthalten, als diese, denn letztere enthält im Hundert nach den Formeln

$40C+66H+O$ und $40C+68H+O$:

Kohle	85,66	85,36
Wasserstoff	11,53	11,85
Sauerstoff	2,81	2,79.

Es scheint, als wenn die aus der alkoholischen Auflösung des krystallisirten Harzes erhaltenen glasartigen unkrystallinischen Massen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich dem unkrystallisirten Harze nähern, das den gröfsten Theil des im Handel vorkommenden Elemis ausmacht. — Käufliches Elemi wurde mit sehr wasserhaltigem Alkohol digerirt; durch's Erkalten setzte sich mit der Zeit ein schwachbräunliches Weichharz ab, das durch langes Erwärmen im Wasserbade erhärtete und spröde wurde.

0,2765 Grm. dieses im Wasserbade getrockneten Harzes gaben 0,768 Grm. Kohlensäure und 0,296 Grm. Wasser. Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohle	76,80
Wasserstoff	11,89
Sauerstoff	11,31.

Es ist möglich, dafs der etwas zu grofse Gehalt von Wasserstoff von ein wenig im Harze enthaltenen ätherischen Oele herrühren kann. Wenn dieſs der Fall ist, so würde der Kohlengehalt noch geringer und der Sauerstoffgehalt im Harze noch gröfser seyn. Johnston [1]) giebt in dem Harze, welches er durch kalten Alkohol aus dem im Handel vorkommenden Elemi erhalten hat, mehr Kohle und weniger Wasserstoff an, als ich in dem durch wasserhaltigen Alkohol erhaltenen.

Kohlensäure noch nicht auf das veränderte Atomgewicht des Kohlenstoffs Rücksicht genommen worden.

1) *Philosophical Transactions for* 1840.

Digitized by Google

In jedem Falle scheint es mir von Wichtigkeit zu seyn, den Zusammenhang in der Zusammensetzung genauer kennen zu lernen, der zwischen den verschiedenen Modificationen stattfindet, die in einem in der Natur vorkommenden Harze sich finden, und von denen, unter gewissen Verhältnissen, die eine in die andere übergehen kann.

2) Harz aus Euphorbium.

Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heifsen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise, wie unter gleichen Umständen das krystallinische Elemiharz, aus. Man ist sehr geneigt, das ausgeschiedene Harz für krystallinische Massen zu halten, und ich selbst bin früher dieser Meinung gewesen; bei der mikroskopischen Untersuchung kann man indessen keine krystallinische Structur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Massen, dem Amylum nicht unähnlich.

Ich habe dieses Harz schon vor längerer Zeit untersucht [1]). Spätere Analysen, mit demselben Harze, das ich zu jener Zeit anwandte, vermittelst chromsauren Bleioxyds, gaben mir dieselben Resultate wie früher:

0,2365 Grm. gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,2355 Grm. Wasser
0,2715 - - 0,7995 - - - 0,2735 - -

Diefs entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.
Kohle	81,32	81,33
Wasserstoff	11,06	11,19
Sauerstoff	7,62	7,48.

Die erhaltene Zusammensetzung ähnelt sehr der, welche Hr. Hefs für das Betulin gefunden hat [2]). Er erhielt bei zwei Analysen folgende Resultate:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 52.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXXVI S. 319.

Digitized by Google

	I.	II.
Kohle	81,64	81,30
Wasserstoff	10,97	10,99
Sauerstoff	7,39	7,71.

Es ist möglich, dafs das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium dieselbe Substanz wie das Betulin sey, zumal da letzteres, nach Hrn. Hefs, unter dem Mikroskope ebenfalls keine krystallinische Structur zeigt, und, nach ihm, wie ein Gummi erscheint. Sind beide Substanzen nicht gleich, so scheinen sie wenigstens isomer zu seyn.

Indessen hat das schwerlösliche Harz des Euphorbiums bei den verschiedenen Bereitungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung, wie diefs überhaupt bei organischen Substanzen sehr häufig der Fall ist, die nicht im krystallinischen Zustand dargestellt werden können. Es ist möglich, dafs bei der Bereitung es mit mehr oder weniger von dem im Alkohol leichtlöslichen Harze gemengt ist, das, nach Johnston, weniger Kohlenstoff enthält.

0,2655 Grm. des schwerlöslichen Euphorbiumharzes, lange über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,262 Grm. Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	79,67
Wasserstoff	10,96
Sauerstoff	9,37

Wird das Harz im Wasserbade erhitzt, so schmilzt es, verliert aber nur dann etwas am Gewicht, wenn es lange darin erhitzt worden ist. 0,3135 Grm. von demselben Harze, das zu letzterer Analyse angewandt wurde, verloren im Wasserbade 0,003 Grm., und gaben 0,888 Kohlensäure und 0,2945 Grm. Wasser. Diefs ist im Hundert:

Digitized by Google

Kohle	79,11
Wasserstoff	10,54
Sauerstoff	10,35

Das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium scheidet sich nur dann beim Erkalten einer heifsen alkoholischen Auflösung aus, wenn dieselbe nicht lange im Kochen erhalten worden ist. Je länger man die Auflösung kochen läfst, um so langsamer erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung des Harzes, und setzt man das Kochen unter Erneuerung des abgedampften Alkohols fort, so erfolgt endlich auch nach sehr langer Zeit gar keine Ausscheidung.

Eine solche Auflösung, welche beim Erkalten kein Harz absetzte, wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Ich erhielt eine terpenthinartige, durchsichtige Substanz, in welcher sich indessen nach längerer Zeit weifse, opalartige, undurchsichtige, kreisförmige Massen ausschieden. Aber auch diese zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung keine krystallinische Structur.

Wurde die durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhaltene Substanz längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so schmolz sie zu einer brüchigen, harzartigen Masse, und verlor bedeutend am Gewicht. 1,188 Grm. der schmierigen Masse verloren im Wasserbade nach vielen Stunden 0,136 Grm.; bei nochmaliger Erhitzung während mehrerer Stunden 0,021 Grm., und bei nochmals wiederholter Erhitzung 0,0065 Grm., also im Ganzen 0,1635 Grm. oder 13,76 Proc. 0,371 Grm. von diesem Harze gaben 1,069 Grm. Kohlensäure und 0,359 Grm. Wasser.

0,334 Grm. von einem zu einer andern Zeit, aber auf gleiche Weise bereitetem Harze gaben 0,947 Grm. Kohlensäure und 0,3195 Grm. Wasser.

Diefs entspricht folgenden Zusammensetzungen:

Digitized by Google

	I.	II.
Kohle	79,75	78,40
Wasserstoff	10,75	10,63
Sauerstoff	9,50	10,97.

Man sieht, dafs zwischen der Zusammensetzung des auf die zuletzt erwähnte Weise bereiteten Harzes, und des durch Erkalten einer heifsen alkoholischen Auflösung ausgeschiedenen ein ähnliches Verhältnifs stattfindet, wie zwischen den oben beschriebenen Modificationen des Elemiharzes, des krystallinischen und des glasartigen; doch ist bei den Modificationen des Harzes aus Euphorbium hinsichtlich der Zusammensetzung der Unterschied geringer, als bei denen des Elemiharzes.

Es scheint, dafs durch die erwähnte Behandlung mit Alkohol das schwerlösliche Euphorbiumharz nach und nach in die leichtlösliche Modification übergeht, die in dem im Handel vorkommenden Euphorbium, in gröfserer Menge, als ersteres Harz enthalten ist, auf ähnliche Weise wie beim Elemiharze. Denn in diesem giebt Johnston weniger Kohle und Wasserstoff, und mehr Sauerstoff an, nämlich in drei Analysen:

Kohle	75,12	75,21	75,59
Wasserstoff	9,79	9,87	9,56
Sauerstoff	15,09	14,92	14,85

3) Krystallisirtes Harz aus dem Copaivabalsam.

Dieses Harz, das zuerst durch Schweitzer dargestellt worden ist, krystallisirt von allen Harzen, mit denen ich Untersuchungen angestellt habe, am leichtesten und in den deutlichsten Krystallen. Ich habe die Analyse desselben schon früher mitgetheilt [1]); aber obgleich dieselbe mit einer später angestellten von Hefs übereinstimmt, so habe ich es doch für nothwendig gehalten,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 35.

Digitized by Google

die Analyse dieses Harzes zu wiederholen, da ich früher zur Untersuchung Bruchstücke von grofsen braungefärbten Krystallen angewandt hatte, wie ich sie durch Hrn. Schweitzer erhielt.

Die früheren Analysen gaben:

	Meine Analyse.	Analyse des Hrn. Hefs.
Kohle	79,26	79,12
Wasserstoff	10,15	10,01
Sauerstoff	10,59	10,87.

Durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren erhielt ich das Harz in kleinen, vollkommen weifsen Krystallen, welche, zerrieben, im Wasserbade keinen Gewichtsverlust erlitten. Hiervon gaben:

0,3145 Grm. 0,915 Grm. Kohlensäure u. 0,289 Grm. Wasser
0,3015 - 0,8765 - - - 0,2825 - -
0,313 - 0,9105 - - - 0,293 - -
0,286 - 0,831 - - - 0,263 - -

Diefs entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	80,44	80,38	80,43	80,34
Wasserstoff	10,21	10,41	10,40	10,21
Sauerstoff	9,35	9,21	9,17	9,45.

Von allen harzartigen Substanzen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, habe ich keine gefunden, welche bei verschiedenen Bereitungen in den verschiedenen Analysen eine so gleiche Zusammensetzung zeigt, wie diese. Offenbar scheidet sich dieses Harz durch seine leichte Krystallisirbarkeit reiner aus seinen Auflösungen und freier von anderen Modificationen aus, als andere.

Die Zusammensetzung des gereinigten Copaivaharzes entspricht am besten der Formel $45C + 70H + 4O$, nach welcher dieselbe im Hundert ist:

Digitized by Google

Kohle	80,43
Wasserstoff	10,21
Sauerstoff	9,36.

Nach der Formel 45C+72H+4O oder 9(5C+8H) +4O ist die Zusammensetzung:

Kohle	80,20
Wasserstoff	10,48
Sauerstoff	9,32.

4) Sylvin- und Pininsäure.

Die krystallisirte Sylvinsäure aus dem gemeinen Terpenthin oder dem Colophonium darzustellen, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Krystalle sind schwer vollkommen rein zu erhalten. Eine frühere Analyse gab mir folgendes Resultat:

Kohle	79,15
Wasserstoff	9,93
Sauerstoff	10,92.

Später untersuchte Hr. Trommsdorff die Sylvinsäure, und fand sie in zwei Analysen zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Kohle	79,659	79,996
Wasserstoff	9,818	9,789
Sauerstoff	10,522	10,215.

Um vergleichende Untersuchungen mit diesem krystallisirten Harze und dem unkrystallisirten Harze aus dem Colophonium anzustellen, wandte ich mich an Hrn. Trommsdorff, der mit grofser Gefälligkeit mir eine nicht unbedeutende Menge von reiner weifser krystallisirter Sylvinsäure überliefs.

Hr. Trommsdorff theilte mir über die Darstellung der krystallisirten Sylvinsäure folgende Bemerkungen mit: »Ich habe dieselbe nicht aus jeder Sorte von Colophonium erhalten können. Ich behandelte gepulvertes Colophonium mit kaltem Weingeist von 60 Proc. auf die

Digitized by Google

Weise, dafs ich beide in einem Mörser so lange zusammenrieb, bis sich das anfangs zu einer Masse vereinigte Colophonium vollständig in der Flüssigkeit vertheilt hatte. Entstand dabei eine vollständige Auflösung, so gelang es mir nicht die Sylvinsäure auf eine einfache Weise zu scheiden; erhielt ich aber eine gelbliche trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelbliches Pulver absetzte, so hält es nicht schwer aus diesem die Sylvinsäure rein darzustellen, indem man es von der Flüssigkeit trennt, und durch Abspülen und Auflösen in Weingeist reinigt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es durch freiwilliges Verdunsten, leichter noch, wenn man der Auflösung heifs so viel Wasser zufügt, dafs sich dieselbe eben zu trüben anfängt, und dann erkalten läfst. Hat man die Sylvinsäure erst krystallisirt erhalten, dann geschieht die vollständige Reinigung leicht, wenn man sie in wenig Alkohol löst und der heifsen Auflösung tropfenweise heifses Wasser hinzufügt, so lange bis eine starke Trübung erfolgt. Sogleich sammeln sich am Boden des Gefäfses braune Tropfen von unreiner Sylvinsäure, während die überstehende Flüssigkeit bedeutend heller erscheint, und, von dem Bodensatz abgegossen, nach dem Erkalten die Säure in schönen Krystallen sich ausscheidet. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gelangt man endlich dahin, freilich mit Verlust, die Säure blendend weifs zu erhalten.«

Später hat Hr. Trommsdorff die krystallisirte Säure auf folgende Weise dargestellt. Gleiche Mengen von weifsem Pech und Weingeist von 60 Proc. wurden so lange kalt mit einander in Berührung gelassen, bis ersteres vollkommen vom letzteren durchdrungen war. Während sich dabei ein grofser Theil auflöst, lagert sich eine harzige Masse von Terpenthinconsistenz ab, welche nach einigen Tagen krystallinische Beschaffenheit annimmt. Sobald sich die krystallinischen Körner nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein leinenes Tuch,

Digitized by Google

durch welches allmälig eine dicke Harzmasse abtropft, während die Krystalle auf dem Tuche zurückbleiben. Ein Abpressen derselben ist nicht gut möglich; um sie zu reinigen reibt man sie mit möglichst wenig Weingeist von 80 Proc., bringt das Ganze auf ein Filtrum und wäscht die schon fast weifse Sylvinsäure mit wenig Weingeist aus. Sie ist jedoch noch zu unrein, um aus reinem Weingeist gut zu krystallisiren. Man löst sie deshalb, nach Unverdorben's Angabe, in möglichst wenig, mit Schwefelsäure versetztem absoluten Alkohol heifs auf, und läfst die Auflösung ruhig erkalten. Die Sylvinsäure krystallisirt dabei so reichlich, dafs die Lösung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man gut abpreſst. Die weitere Reinigung dieser nun wieder gefärbt erscheinenden, obschon reineren Säure, ist zwar sehr einfach, aber langwierig, sie besteht darin, dafs man die Säure in starkem Weingeist heifs auflöst, der heifsen Auflösung so viel heifses destillirtes Wasser zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, nochmals einen Augenblick zum Kochen erhitzt und einige Secunden hindurch absetzen läfst. Es senkt sich eine bräunliche Harzmasse in Gestalt ölartiger Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint, und, heifs abgegossen, die Sylvinsäure nach wenigen Secunden krystallisiren läfst. Man drückt die Krystalle durch ein Tuch und löst sie abermals auf, fällt wieder einen Theil auf die angegebene Art, und wiederholt dieses Verfahren so oft bis die Säure den gewünschten Grad der Reinheit besitzt. Dabei ist noch zu bemerken, dafs die alkoholische Lösung um so concentrirter bereitet werden mufs, je reiner die Säure ist, da man sonst nicht im Stande ist, bei der grofsen Neigung der reinen Säure zu krystallisiren, einen Theil als amorphe Masse zu fällen. Je mehr man von der unreinen Säure durch Wasser niederschlägt, um so reiner fällt die aus der überstehenden Flüssigkeit sich ausscheidende aus, aber um so weniger

Digitized by Google

erhält man freilich davon. Man muſs, um die ganze Ausbeute zusammenzubringen, die niedergefallenen Massen, die bald auch krystallinisch erstarren, von Neuem so oft auf die angegebene Weise behandeln, als man noch reine Säure erhält. Um die reine Säure endlich in groſsen Krystallen zu erhalten, darf man nur eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung heiſs mit so vielem heiſsen Wasser versetzen, bis so eben eine bleibend schwache Trübung entsteht, sodann die Lösung durch einige Tropfen Alkohol wieder aufhellen, und in einem bedeckten Gefäſse ruhig erkalten lassen.

Die erhaltene Säure zeigte sich als krystallinische Blättchen. Unter dem Mikroskope konnte man indessen nicht anders diese Blättchen von Stückchen eines nicht krystallisirten Harzes unterscheiden, als durch die meistentheils dreieckige Form.

Bei der Untersuchung der Sylvinsäure erhielt ich lange nicht so übereinstimmende Resultate, wie bei den Analysen des krystallisirten Copaivaharzes, was offenbar daher rührt, daſs letzteres Harz äuſserst leicht aus seiner heiſsen alkoholischen Auflösung durch's Erkalten krystallisirt, und durch wiederholte Krystallisationen vollkommen gereinigt werden kann, was bei der Sylvinsäure nicht der Fall ist, die aus Gründen, die später angegeben werden, durch Umkrystallisation in Alkohol, im kleinen wenigstens, nicht gut gereinigt werden kann.

Ich erhielt folgende Resultate:

0,211 Grm. gaben 0,605 Grm. Kohlensäure und 0,189 Grm. Wasser
0,380 - - 1,099 - - - 0,341 - -

	I.	II.
Kohle	79,28	79,97
Wasserstoff	9,95	9,97
Sauerstoff	10,77	10,06.

Das Resultat der ersten Analyse stimmt ziemlich genau mit dem überein, das ich schon vor langer Zeit er-

Digitized by Google

halten hatte, so wie das der zweiten mit dem von Trommsdorff angegebenen. Indessen andere Analysen von andern Arten der Sylvinsäure, welche ebenfalls von ziemlich weifser Farbe waren und aus kystallinischen Blättchen bestanden, gaben Resultate, die bedeutend von den so eben angeführten abwichen.

0,3515	Grm.	gaben	0,994	Grm.	Kohlensäure	und	0,298	Grm. Wasser
0,33	-	-	0,9185	-	-	-	0,281	- -
0,3865	-	-	1,0885	-	-	-	0,3255	- -
0,266	-	-	0,7475	-	-	-	0,222	- -
0,2615	-	-	0,731	-	-	-	0,222	- -

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohle	78,19	76,96	77,87	77,70	77,29
Wasserstoff	9,42	9,46	9,36	9,27	9,43
Sauerstoff	12,39	13,58	12,77	13,03	13,28

Die angewandten Mengen der Sylvinsäure verloren nicht an Gewicht, sowohl als sie über Schwefelsäure, als auch als sie im Wasserbade getrocknet wurden, wodurch sie nicht schmolzen.

Die Sylvinsäure wurde in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sogleich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Von der erhaltenen krystallinischen Säure gaben 0,3675 Grm. 1,037 Grm. Kohlensäure und 0,319 Wasser. Sie ist daher zusammengesetzt im Hundert aus:

Kohle	78,025
Wasserstoff	9,645
Sauerstoff	12,330.

Ganz anders verhält sich indessen die Sylvinsäure, wenn ihre Auflösung in Alkohol nicht unmittelbar nachdem man sie erhalten hat abgedampft wird, sondern erst nachdem man sie längere Zeit, ungefähr mehrere Wochen, hat stehen lassen. Dann kann man diefs Harz auf keine Weise mehr im krystallinischen Zustand erhalten, sondern durch Abdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhält man eine terpenthinartige klebrige

Digitized by Google

Masse, welche im Wasserbade schmilzt, an Gewicht verliert, bräunlich wird und dann wie Colophonium aussieht. Dieselbe Masse erhält man auch, wenn man in der Absicht, um schöne krystallinische Blättchen der Sylvinsäure zu erhalten, die alkoholische Auflösung derselben einer langsamen freiwilligen Verdampfung überläfst. Man erhält dann endlich eine weifse spröde Masse, die bei näherer Untersuchung nicht krystallinisch ist, obgleich sie bei oberflächlicher Besichtigung so erscheint, und die, im Wasserbade erhitzt, noch einige Procente an Gewicht abnimmt. Bei den verschiedenen Untersuchungen verlor eine solche auf diese Weise erhaltene Masse 1,95 bis 2,16 Procent, während die terpenthinartige Masse im Wasserbade zwischen 4,51 bis 7,45 Procent verlieren kann.

Diese Modificationen der Sylvinsäure unterscheiden sich von der krystallisirten, aufser durch den Mangel der krystallinischen Structur, noch besonders dadurch, dafs sie im Wasserbade schmelzen, was bei der reinen Sylvinsäure nicht der Fall ist.

Bei den verschiedenen Untersuchungen gaben diese aus der Sylvinsäure erhaltenen nicht krystallisirten Massen nach vollständigem Trocknen im Wasserbade, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, folgende Resultate:

0,407 Grm. gaben 1,101 Grm. Kohlensäure und 0,3275 Grm. Wasser
0,4125 - - 1,110 - - - 0,3255 - -
0,319 - - 0,8505 - - - 0,252 - -

Dieſs ist im Hundert:

	I.	II.	III.
Kohle	74,80	74,41	73,72
Wasserstoff	8,94	8,77	8,78
Sauerstoff	16,26	16,82	17,50

Es ist dieſs wohl dasselbe Harz, das Hr. Hefs unter dem Namen Oxysylvinsäure beschreibt. Die von ihm angewandte Menge enthielt noch weniger Kohle, was indessen bei diesem Harze immer der Fall ist, wenn es nicht

Digitized by Google

längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden ist. Ein Theil des Harzes, das zur Analyse III gedient hatte, wurde nicht im Wasserbade, sondern lange über Schwefelsäure getrocknet. 0,3335 Grm. davon gaben 0,8815 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser, oder im Hundert:

Kohle	73,09
Wasserstoff	8,96
Sauerstoff	17,95

was mit der von Hefs angegebenen Zusammensetzung der Oxysylvinsäure mehr übereinstimmt, der dieselbe zusammengesetzt fand aus:

Kohle	72,24
Wasserstoff	8,84
Sauerstoff	19,92.

Vergleicht man die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure mit der des nicht krystallisirten Harzes, das aus der alkoholischen Auflösung ersterer entsteht, wenn dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit abgedunstet wird, so sieht man, dafs sie sich nicht nur durch einen gröfseren Gehalt von Sauerstoff, sondern auch durch einen etwas geringeren Gehalt von Wasserstoff unterscheidet.

Es ist ungewifs, welche Formel man für die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure aufstellen soll, da sie nicht immer bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigt. Nimmt man indessen an, dafs die Säure um so reiner ist, je gröfser der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, und dafs die Säure, welche, obgleich noch krystallisirt, einen gröfseren Gehalt von Sauerstoff und einen geringeren von Kohle zeigt, schon auf eine ähnliche Weise verändert ist, wie die, welche aus einer alkoholischen Auflösung nach längerer Zeit abgeschieden worden ist, oder etwas von dem veränderten Körper beigemengt enthält, so stimmen in der That die Analysen der reineren Säure mit der Formel $40C60H4O$

Digitized by Google

am besten überein; denn nach dieser besteht dieselbe im Hundert aus:

Kohle	79,81
Wasserstoff	9,77
Sauerstoff	10,42.

Die Sylvinsäure scheint bei ihrer Umwandlung in ein nicht krystallisirtes Harz Wasserstoff zu verlieren und Sauerstoff aufzunehmen. Werden der Sylvinsäure 2 einfache Atome Wasserstoff entzogen und treten 3 Atome Sauerstoff hinzu, was freilich nach der Substitutionstheorie nicht gut anzunehmen ist, so hat die veränderte Sylvinsäure folgende Zusammensetzung im Hundert:

40 At.	Kohle	74,22
58 At.	Wasserstoff	8,79
7 At.	Sauerstoff	16,99

was mit den Analysen des unveränderten Harzes übereinstimmt. Ist indessen die Sylvinsäure nicht im Wasserbade getrocknet worden, so scheint sie noch Wasser zu enthalten, das beim Siedpunkte des Wassers entweicht. Denn das Resultat der Analyse des nicht krystallinischen, über Schwefelsäure getrockneten Harzes stimmt mit den Formeln $40C\,60H\,7\frac{1}{2}O$, oder $40C\,59H\,7\frac{1}{2}O$, welche letztere sich nur durch einen Wassergehalt von der so eben beschriebenen unterscheidet. Diesen entspricht folgende Zusammensetzung:

40 At.	Kohle	73,11	40 At.		73,24
60 At.	Wasserstoff	8,95	59 At.		8,82
$7\frac{1}{2}$ At.	Sauerstoff	17,94	$7\frac{1}{2}$ At.		17,94

was mit dem oben angeführten Resultate der Analyse sehr gut übereinstimmt.

Nicht jede Sylvinsäure indessen, welche nicht krystallisirt ist, hat eine andere Zusammensetzung wie die krystallisirte. Ich erhielt von einem Freunde eine Sylvinsäure, welche selbst unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches zeigte, und den Proben der nicht kry-

Digitized by Google

stallinischen Sylvinsäure recht ähnlich sah, deren Analyse so eben mitgetheilt worden ist. Sie unterschied sich aber von derselben wesentlich dadurch, dafs sie im Wasserbade unverändert blieb, nicht schmolz, und sich dadurch der krystallinischen Sylvinsäure gleich verhielt. Sie verlor indessen doch dadurch etwas am Gewicht, aber nur 0,8 Procent. Bei der Untersuchung gaben 0,376 Grm. 1,079 Grm. Kohlensäure und 0,3255 Grm. Wasser. Sie bestand daher im Hundert aus:

Kohle	79,56
Wasserstoff	9,64
Sauerstoff	10,80.

Sie hatte also eine der reinen Sylvinsäure sehr ähnliche Zusammensetzung.

Johnston [1]) hat diefs Harz von *Pinus Abies* untersucht. Er hat es durch kalten Alkohol getrennt. Das in demselben leicht lösliche Harz ist nach der Formel $40C58H6O$, und das in demselben wenig lösliche nach der Formel $40C58H5O$ zusammengesetzt, so dafs ersteres nur eine höhere Oxydationsstufe von letzterem ist. Er hat das krystallisirte Harz nicht untersucht. Die verschiedenen Analysen weichen übrigens von einander ebenfalls ab und nähern sich ziemlich den meinigen; aber beide von ihm analysirten Harze enthielten weniger Sauerstoff, als die, welche von mir aus dem krystallisirten Harze dargestellt worden waren.

Die von Laurent im Harze von *Pinus maritima* entdeckte Pimarinsäure [2]), welche eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie die Sylvinsäure, scheint durch ihre weit leichtere Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Auflösung der Veränderung mehr als die Sylvinsäure zu widerstehen, und in dieser Hinsicht dem krystallisirten Harze aus dem Copaivabalsam zu gleichen.

1) *Philosophical transactions for* 1839, *p.* 298.

2) *Annales de chimie et de physique, T. LXXII p.* 383.

Digitized by Google

Das durch Auflösung der krystallisirten Sylvinsäure in Alkohol erhaltene nicht krystallinische Harz hat die Eigenschaften, welche der sogenannten Pininsäure von Unverdorben zugeschrieben werden, so dafs ich nicht anstehen möchte, beide für identisch zu halten. Aus dem unkrystallisirten Harze, das aus der krystallisirten Sylvinsäure entstanden ist, läfst dieselbe sich auf keine Weise darstellen. Aus der alkoholischen Auflösung einer bedeutenden Menge von Sylvinsäure wurde, nachdem dieselbe längere Zeit aufbewahrt worden war, das Harz durch Wasser gefällt; aus der alkoholischen Auflösung des gefällten Harzes konnte nur Pininsäure dargestellt werden.

Wir besitzen keine Analyse einer reinen Pininsäure. Die Analyse der Pininsäure von Liebig [1]), die er von Trommsdorff erhalten hat, bezieht sich, nach einer brieflichen Mittheilung von letzterem, auf Sylvinsäure, und nur durch einen Druckfehler steht an jenem Orte Pininsäure für Sylvinsäure. Ich habe in früheren Zeiten nur die Verbindung untersucht, welche die alkoholische Auflösung der Pininsäure mit Bleioxydauflösung giebt, und habe dieselbe eben so zusammengesetzt gefunden, wie die, welche durch Sylvinsäure auf ähnliche Weise entsteht. Ich habe später Pininsäure gemeinschaftlich mit einer grofsen Menge von Terpenthinöl in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sowohl mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd als auch von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. In beiden Fällen erhielt ich Niederschläge, welche eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie die, welche eine alkoholische Auflösung von Sylvinsäure unter ähnlichen Umständen giebt, und in welchen bei der Analyse das Harz eine gleiche Zusammensetzung wie die Sylvinsäure hatte. Eben so wie in diesem Falle das Terpenthinöl durch Abwaschen mit Alkohol von den salzartigen Verbindungen entfernt wurde, so scheint letztere auch rein von dem

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 173.

Digitized by Google

Körper dargestellt werden zu können, der durch Veränderung der Sylvinsäure sich bildet, wenn die sogenannte Pininsäure, welche wohl nichts anderes als Sylvinsäure ist, welche durch Einmengung eines Körpers, der durch Oxydation und Entziehung von etwas Wasserstoff aus der Sylvinsäure entstanden ist, in ihrer alkoholischen Auflösung mit weingeistigen Auflösungen einiger Metalloxydsalz versetzt wird.

Es verdient dieser Gegenstand noch vielfältiger untersucht zu werden. Die in der Natur vorkommenden Harze bestehen meistentheils aus mehreren Modificationen, welche sich durch eine verschiedene Löslichkeit in Weingeist und Aether unterscheiden. Ursprünglich sind die meisten Harze durch Veränderung der in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele entstanden. Diese Veränderung besteht hauptsächlich in einer Oxydation, zum Theil, doch seltener und im geringeren Maafse, in einer Wasserstoffentziehung, oder in einer Verbindung mit den Bestandtheilen des Wassers; sie läfst sich in vielen Fällen auch künstlich hervorbringen. Je oxydirter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie im wasserhaltigen Weingeist, so wie schwerlöslicher oder unlöslich im Aether. So ist das Terpenthinöl schwerlöslich besonders im wasserhaltigen Weingeist, die Sylvinsäure ist darin schon weit löslicher, die Pininsäure, welche von diesen drei Substanzen den meisten Sauerstoff enthält, am löslichsten. — Die Harze scheinen ferner auch um so mehr die Rolle einer Säure zu spielen, je weiter die Oxydation bei ihnen fortgeschritten ist, so dafs die leichte Auflöslichkeit im wasserhaltigen Weingeist, und die schwere Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit im Aether, mit der Eigenschaft, als Säure aufzutreten, in Verbindung steht.

Digitized by Google

XVII. *Resultate der Prüfung des Kupferschiefers, so wie mehrerer damit vorkommenden metallischen Mineralien auf Vanadin;*

von C. Kersten in Freiberg.

Seit meinen beiden Mittheilungen in diesen Annalen über das Vorkommen von Vanadin in den Schlacken und anderen Producten vom Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeldschen, Thüringen und Riegelsdorf in Hessen, habe ich die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, namentlich mehrfach Versuche angestellt, um die Quelle des Vanadingehaltes jener Producte aufzufinden. — Ich prüfte in dieser Absicht zuerst die gewöhnlichen Kupfererze des Kupferschiefers, als: Kupferglanz, Buntkupfererz und Kupferkies, dann Schwefelkies; aufserdem auch noch den Kupferindig von Sangerhausen, womit mich Hr. Berghauptmann Freiesleben (dem man bekanntlich die erste Kenntnifs dieses Minerals verdankt) in hinlänglicher Menge versah. — In keinem der genannten Mineralien konnte auch nur eine Spur Vanadin aufgefunden werden.

Hierauf wurde der *dichte Flufsspath* von Rottleberode am Harze, welcher bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer als Flufsmittel zugeschlagen wird, auf einen Gehalt an Vanadin geprüft, indessen mit gleichem negativen Resultate. — Endlich unterwarf ich mehrere Stücke Kupferschiefer, an welchen mit der Lupe keine metallischen Beimengungen sichtbar waren (worin aber stets bei der Analyse kleine Mengen von Kupfer gefunden wurden), der gedachten Prüfung. Diefs geschah auf die Weise, dafs die Kupferschiefer, nach dem Verbrennen des Bitumens, mit Salpeter und Soda geschmolzen wurden, worauf man die geschmolzenen Massen

Digitized by Google

auskochte, die abfiltrirten Flüssigkeiten in der Wärme neutralisirte, zur Trocknifs eindampfte und die Satzmassen wieder in Wasser aufnahm. Durch die erhaltenen Flüssigkeiten wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet [1]), worauf man sie mit Chlorbaryum fällte, oder Ammoniak dem Schwefelammonium und hierauf eine Säure zufügte. — In allen untersuchten Kupferschiefern wurde auf diese Weise Vanadin aufgefunden, wodurch es im hohen Grade wahrscheinlich wird, dafs die eigentliche Kupferschiefermasse vanadinhaltig ist, und so weit meine Beobachtungen reichen, enthalten die Kupferschiefer eben so viel Vanadin, als die Schlacken vom Verschmelzen desselben. — Dieses Ergebnifs möchte den Umstand erklären, dafs die metallischen Producte vom Verschmelzen der Kupferschiefer bei weitem weniger Vanadin, als die Schlakken davon enthalten.

Wahrscheinlich ist das Vanadin mit den erdigen Bestandtheilen des Kupferschiefers verbunden, oder dieser ist, ähnlich wie der von F. Svanberg untersuchte Hydrophit vom Taberge, mit einem vanadinsauren thonerdehaltigen Minerale gemengt.

Ob sich das Vanadin als Oxyd oder als Säure in dem Kupferschiefer befinde, läfst sich schwer mit Sicherheit ermitteln, da der Kupferschiefer, vor seiner Prüfung auf gedachtes Metall, zur Zerstörung des Bitumens, durchgeglüht werden mufs. — Durch Behandlung des rohen Schiefers mit Säuren habe ich kein Vanadin ausziehen können, was wohl der Fall hätte seyn müssen, wenn

1) Bei den zahlreichen Versuchen, bei welchen ich kupferoxydhaltige Mineralien und Hüttenproducte, in Beziehung auf obigen Gegenstand, mit kohlensauren Alkalien und Salpeter schmolz, beobachtete ich stets, dafs die alkalischen Flüssigkeiten, erhalten durch Auflösen der geschmolzenen Massen, nach dem Filtriren durch *doppelte* Filter und Neutralisation mit Säuren, durch Schwefelwasserstoffgas *braun* gefällt wurden, welcher Niederschlag in Schwefelkupfer bestand. — Das Kupferoxyd löst sich daher in geringer Menge in kohlensauren Alkalien auf dem trocknen Wege auf! K.

Digitized by Google

dasselbe als Salz, z. B. als vanadinsaures Kupferoxyd darin enthalten wäre.

In den Rohschlacken von Kupferhütten, welche keine Kupferschiefer, sondern andere Kupfererze verschmelzen, als von Fahlun und Ryddarhyttan in Schweden, Caafjord (Alten) in Finmarken, und Moldawa im Bannat, so wie in den Freiberger und Antonshüttner Roh- und Kupfererzschlacken fand ich *kein Vanadin*, wodurch die Ansicht sehr unterstützt wird, dafs dieses Metall in der *Bergart*, aber nicht in den Kupferzen des Kupferschiefers enthalten ist.

XVIII. *Notiz über einen in Brauneisenstein und Bitumen umgewandelten Menschenschädel; von C. Kersten in Freiberg.*

Hr. Markscheider Leschner in Freiberg zeigte vor einiger Zeit in einer Zusammenkunft des hiesigen bergmännischen Vereins einen petrificirten Menschenschädel vor, welcher von ihm in dem Nachlasse des hier verstorbenen Apothekers Teschen ohne irgend eine Nachricht über seinen Fundort aufgefunden worden ist. Veranlafst, die chemische Zusammensetzung dieses Schädels zu ermitteln, theile ich die erhaltenen Resultate, so wie einige Bemerkungen über den Schädel selbst, und die wahrscheinliche Weise seiner Petrification in Folgendem mit.

Der fragliche Menschenschädel, richtiger Menschenkopf, ist mit Beibehaltung seiner Form, wie es scheint, durch und durch *gleichförmig* in eine Masse verwandelt, welche *braun*, erdig, glanzlos, etwa von der Härte des Talkes und bedeutend schwer ist. Das Gewicht des Schädels beträgt 7 Pfund. — Die einzelnen Stückchen, welche von demselben, behufs der Untersuchung, abge-

Digitized by Google

bröckelt wurden, zeigten, mit der Lupe betrachtet, keine fremden Bestandtheile, namentlich keine Spur ursprünglicher Knochensubstanz, und standen in ihren äufseren Eigenschaften zwischen erdiger Braunkohle und erdigem Brauneisenstein. Sie liefsen sich leicht zerreiben, und gaben ein gleichförmiges umbrabraunes Pulver. Die einzelnen Stückchen entzündeten sich, einer Spiritusflamme genähert, schnell und leicht, und brannten mit stark rufsender gelber Flamme, unter Verbreitung eines, brennender Braunkohle ähnlichen, widrigen Geruches. Das Flammen währt nur kurze Zeit, und es bleibt ein schwarzbrauner, ziemlich fester Rückstand. — Bei der trocknen Destillation entbindet sich keine Spur von Ammoniak, sondern es entwickeln sich zuerst farblose, sauer reagirende Wasserdämpfe, dann brennbares Gas und zuletzt braunes, ziemlich dickflüssiges Brandöl von höchst unangenehmen Geruche. Anfangs erweicht hierbei die Schädelmasse, dann vermindert sich ihr Volumen, und später wird sie hart, fettglänzend und schwarzbraun. — Der Rückstand nach der trocknen Destillation ähnelt vollständig manchen Varietäten Brauneisensteins und äufsert eine schwache Wirkung auf den Magnet. Bei dem Glühen der Schädelmasse unter Luftzutritt brennt sie anfänglich mit gelber rufsender Flamme, und hinterläfst einen kokähnlichen, sehr festen, indessen porösen Rückstand, welcher sich ziemlich schwer einäschern läfst. Hierbei erfolgt ein braunrothes, dem Eisenoxyd ähnliches Pulver.

Wird die Schädelmasse mit Wasser digerirt, so färbt sich dieses bräunlich, und läfst nach dem Verdampfen eine braune Substanz zurück, welche mit gelber rufsender Flamme verbrennt, und hierbei einen ekelerregenden Geruch ausgiebt. — Auch extrahirt Wasser aus der Schädelmasse Spuren von schwefelsaurem Eisenoxyd und Gyps, aber keine schwefelsaure Thonerde. Alkohol und Aether ziehen aus der Schädelmasse ebenfalls das erwähnte Bi-

Digitized by Google

tumen, und zwar noch in gröfserer Menge als Wasser, aus. — Bei der Digestion mit Kalilauge bekommt man eine tief braune Flüssigkeit.

Der durch Einäschern der Schädelmasse an der Luft erhaltene braunrothe Rückstand reagirt vor dem Löthrohre, mit Schwefelsäure befeuchtet, stark auf Phosphorsäure. Wasser zieht nichts aus ihm aus; wird aber von Chlorwasserstoffsäure wieder ziemlich leicht, mit Zurücklassung eines geringen erdigen Rückstandes und einer schwachen Chlorentwicklung aufgelöst. Mit Soda auf Platinblech geschmolzen, erhält man eine sehr starke Reaction auf Mangan. — Die chlorwasserstoffsaure gelbe Auflösung enthält vornämlich phosphorsaures Eisenoxyd und Manganoxydul, aufserdem Schwefelsäure und Spuren von Kalkerde. — Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Körper bestand hauptsächlich in Kieselerde. — Nach diesen Präliminarversuchen verwendete ich den Rest der mir zu Gebote stehenden Schädelmasse zu einer quantitativen Analyse, die zwar wegen Mangels an Material nicht völlig durchgeführt ist, indessen ausreicht, um eine richtige Vorstellung von der Masse zu erhalten, in welche der in Rede stehende Menschenschädel umgewandelt worden ist.

100 Theile der Schädelmasse wurden zerlegt in:

46,15 organische, braunkohlenartige Substanz,
41,90 Eisenoxyd und Manganoxyd, sehr phosphorsäurehaltig,
9,00 Wasser,
2,40 erdige, in Säuren unlösliche Substanzen,
Spuren von schwefelsaurem Kalk.

99,45.

Aus dem Umstande, dafs sich bei der trocknen Destillation weder Ammoniakgas, noch kohlensaures Ammoniak entwickelt, geht hervor:

Dafs aus der ursprünglichen Schädelmasse alle animalische Materie verschwunden ist, und dafs die organi-

Digitized by Google

sche Materie in dem petrificirten Schädel sich mehr der *Braunkohle* als dem Torfe nähert; denn fast aller Torf entwickelt bei der trocknen Destillation Ammoniak. Die organische Substanz in der untersuchten Schädelmasse giebt aber gleiche Producte bei der trocknen Destillation wie die Braunkohle: stark sauer reagirendes Wasser, brennbare Gase und Brandöl.

Man wird, vorstehender Analyse zufolge, annehmen können, dafs die Masse, in welche der untersuchte Menschenschädel umgewandelt worden ist,

zur Hälfte aus Braunkohle
und zur Hälfte aus Brauneisenstein besteht.

Ich vermuthe daher, dafs dieser Menschenschädel auf irgend eine Weise in eine Braunkohlengrube oder in eine ähnliche Localität gerathen ist, und daselbst die gedachte Metamorphose oder theilweise Petrification erlitten hat. Es drängt sich indessen, bei näherer Erwägung der Sache, die Frage auf, auf welche Weise aus dem ursprünglichen Schädel die unorganischen Stoffe gänzlich verschwunden sind, und Eisenoxyd- und Manganoxydhydrat ihre Stelle eingenommen hat. — Ich habe über diesen Gegenstand mehrere Versuche angestellt, und bin dadurch zu folgender Ansicht gelangt.

Da die Braunkohlen bekanntlich mit der Varietät Schwefelkies, welche sich leicht zersetzt, gemengt sind, so enthalten die Massen in Braunkohlengruben häufig schwefelsaures Eisenoxyd. Die Knochenerde der Menschenknochen besteht nun aus 11,3 Proc. kohlensauren Kalk und 32 Proc. phosphorsauren Kalk. Ist also der fragliche Schädel längere Zeit mit dergleichen Wässern in Berührung gewesen, so hat der kohlensaure Kalk das Eisensalz zersetzt, und es hat sich an seiner Stelle Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und Gyps gebildet, welcher nach und nach ausgelaugt wurde. Auf ähnliche Weise hat sich auch der basisch-phosphorsaure Kalk verhalten. — Derselbe ist nämlich theils durch die freie

Digitized by Google

Schwefelsäure, theils durch das Eisensalz in den Wässern decomponirt — Durch Umtausch der Bestandtheile bildete sich basisch-phosphorsaures Eisenoxyd und Gyps, der vom Wasser fortgeführt wurde. — Das Resultat der Einwirkung von Wasser, welches schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst enthält, auf Knochenerde, oder die unorganischen Theile der Knochen ist Eisenoxydhydrat — und diese Substanzen sind gerade die unorganischen Bestandtheile in dem untersuchten Schädel, der Hauptsache nach. Digerirt man basisch-phosphorsaure Kalkerde mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so entfärbt sich nach und nach die gelbe Flüssigkeit, und es schlägt sich phosphorsäurehaltiges Eisenoxyd nieder, während die Flüssigkeit Gyps enthält.

XIX. *Untersuchungen über die wahrhafte Zusammensetzung der Atmosphäre; von HH. Dumas und Boussingault.*

(Freier Auszug aus den *Compt. rend. T. XII p.* 1005.)

Abgesehen von Kohlensäure, kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und zufälligen Dämpfen ist die atmosphärische Luft in einem, wie es scheint, fast constanten Verhältnisse aus Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt. Gemeiniglich nimmt man an, sie sey ein Gemenge aus diesen Stoffen, und ihre Unveränderlichkeit entspringe daraus, dafs, unter dem Einflufs des Sonnenlichts, die grünen Pflanzentheile sämmtliche Kohlensäure zerlegen, die durch das Athmen der Thiere und das Faulen organischer Wesen entwickelt wird. Nicht alle Chemiker theilen aber diese Ansicht. Einige derselben, namentlich Prout und Thomson, glauben, die Luft sey eine wahrhaft chemische Verbindung, gebildet aus 20 Vol. Sauer-

Digitized by Google

stoff und 80 Vol. Stickstoff. Andere dagegen halten sie nach ihren Versuchen für ein blofses, aber constantes Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Und noch Andere, Dalton an der Spitze, behaupten, sie habe keine überall constante Zusammensetzung, sondern sey oben ärmer an Sauerstoff als unten, obwohl diefs den Versuchen Gay-Lussac's mit der Luft von seiner aërostatischen Reise, den von Boussingault auf amerikanischen Höhen und denen von Brunner auf dem Faulhorn widerspricht. Die Verschiedenheit dieser Meinungen giebt keine hohe Idee von dem Zutrauen, welches die bisher zur Analyse der Luft angewandten Methoden einflöfsten.

Dazu kommt, dafs die Resultate der meisten dieser Analysen auf's vollkommenste mit den von Berzelius und Dulong gegebenen Dichtigkeiten des Sauer- und des Stickstoffs übereinstimmen, obwohl diese Dichtigkeiten, wie man weiterhin sehen wird, unrichtig sind; während Prout und Thomson, welche die Luft aus 1 Vol. Sauerstoff und 4 Vol. Stickstoff bestehen lassen, die Dichtigkeit dieser Stoffe genau respective auf die 16- und 14fache von der des Wasserstoffs setzen.

Um die Ungewifsheiten in dieser Beziehung zu umgehen, haben die Verfasser bei der Analyse, welche sie vornahmen, die Messungen durch Wägungen ersetzt.

Sie machten einen Ballon luftleer und verbanden damit eine Röhre, versehen mit Hähnen, die erlaubten auch sie luftleer zu machen. Die Röhre war mit metallischem, durch Wasserstoff reducirtem Kupfer gefüllt, und genau gewägt worden.

Nachdem das Kupfer zum Rothglühen erhitzt worden, öffnete man denjenigen Hahn, durch welchen die Luft eintreten sollte. Diese stürzte nun in die Röhre und trat ihren Sauerstoff an das Metall ab. Nach einigen Minuten öffnete man den zweiten Hahn, so wie den am Ballon, worauf sich das Stickgas in den Ballon begab. Bei offen gelassenen Hähnen strömte die Luft nach,

Digitized by Google

und in dem Maafse als sie durch das Rohr ging, verlor sie ihren Sauerstoff, so dafs also der Ballon reines Stickgas aufnahm. Wenn dieser ganz oder beinahe voll war, schlofs man alle Hähne. Man wog nun, für sich, den Ballon und die Röhre, beide gefüllt mit Stickgas; darauf wog man sie abermals im ausgepumpten Zustande. Der Unterschied dieser Wägungen gab das Gewicht des Stickgases. Andererseits ergab sich das Gewicht des Sauerstoffs durch die Gewichtszunahme, welche die mit dem Kupfer gefüllte Röhre während des Versuchs erfahren hatte.

Der Beweis, dafs bei diesem Verfahren der Sauerstoff der durch die Röhre streichenden Luft vollständig vom Kupfer absorbirt worden sey, liegt, nach den Verf., in dem Versuche selbst am Tage. Die Luft läfst nämlich, so wie sie in die Röhre eintritt, ihren Sauerstoff plötzlich fahren. Das sich oxydirende Kupfer nimmt nur eine sehr beschränkte Strecke ein; und nach den längsten Versuchen bleibt die Oxydation auf einem Raume von zwei bis drei Centimetern beschränkt. Fast die Gesammtheit der Röhre enthält also am Schlufs des Versuches metallisches Kupfer mit seinem vollen Glanz, im hohen Grade geeignet, die letzten Spuren Sauerstoff aufzunehmen.

Zum ferneren Beweise verdreifachte man die Geschwindigkeit des Luftstroms in dem Apparat, und selbst unter dieser ungünstigen Bedingung zeigte sich keine Spur von zurückgehaltenem Sauerstoff; denn als das erhaltene Stickgas durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür getrieben wurde, liefs sich nicht die geringste Färbung an dieser Flüssigkeit erblicken, während doch die leiseste Spur von Sauerstoff sie in Dunkelblau übergeführt haben würde.

Sechs Versuche, paarweise an drei Tagen angestellt, nachdem man die erforderliche Uebung erlangt hatte, und zwar angestellt mit der Luft, die aus dem, an den Jar-

Digitized by Google

din des Plantes anstofsenden Garten des Dumas'schen Laboratoriums durch Glasröhren aufgesogen worden, die an demselben Ort und folglich in derselben Luftschicht endeten, ergaben folgende Resultate:

Sauerstoff in 100 Gewichtstheilen Luft.

	Kleiner Ballon.	Mittlerer Ballon.
27. April	22,92	22,92
28. April	23,03	23,09
29. April	23,03	23,04
Mittel	22,993	23,016.

Das Mittel aus allen sechs Versuchen giebt für die Zusammensetzung der Luft in Gewichtstheilen:

Sauerstoff	23,010	oder vielmehr	23
Stickstoff	76,990	- -	77
	100,00		100.

Bei einem Versuch mit der Luft des Laboratoriums wurden 22,3 Gwth. Sauerstoff in 100 Luft gefunden. Dieser, durch die gewöhnlichen eudiometrischen Methoden kaum nachweisbare Unterschied, drückt sich bei dem beschriebenen Verfahren durch so beträchtliche Zahlen aus, dafs er sich nicht der unachtsamsten Beobachtung entziehen kann.

Beschränkt man sich zuvörderst auf die Zusammensetzung der normalen Luft, wie sie in den letzten Tagen des Aprils, bei schönem Wetter, gefunden wurde, so bestand sie, dem Gewichte nach, aus 23,00 Sauerstoff und 77,00 Stickstoff.

Um die Zusammensetzung nach Volumen zu erhalten mufs man diese Zahlen respective durch die specifischen Gewichte des Sauerstoffs und des Stickstoffs dividiren, und wenn die von Dulong und Berzelius gemachten Bestimmungen richtig wären, müfste:

Digitized by Google

$$\frac{23{,}00}{1{,}1026} + \frac{77{,}00}{0{,}976} = 100{,}00.$$

Vollzieht man indefs die Rechnung, so findet man

$$\frac{23{,}00}{1{,}1026} + \frac{77{,}00}{0{,}976} = 20{,}86 + 78{,}89 = 99{,}75,$$

also 25 Volume auf 10000 Vol. zu wenig. Da die Verfasser nicht glaubten einen solchen Fehler in ihren Analysen annehmen zu dürfen, so hielten sie es für nöthig, die Dichtigkeit beider Gase auf's Neue zu bestimmen.

Bei den deshalb angestellten Proben sind sie auf eine Methode gelangt, von deren Genauigkeit sie glauben, dafs sie keine andere Gränze habe, als die, welche aus dem Rauminhalt der Gefäfse entspringt.

Die Bestimmung der Dichtigkeit eines Gases kann geschehen, indem man das Gewicht, welches der Ballon durch Auspumpen der Luft verliert, vergleicht mit dem des Gases, welches die Stelle der Luft einnehmen kann. Diefs Verfahren ist sehr bequem, und wird daher am häufigsten angewandt; allein es setzt voraus, dafs man das Gas im Voraus in einem Behälter gesammelt habe, aus welchem man den Ballon damit füllen könne. Die Verfasser wollten indefs nicht das Gas im Voraus bereiten und in Behältern aufbewahren, weil diefs in Bezug auf die Reinheit der Gase und auf den Austausch, der zwischen Gas und Luft in Berührung mit der mit Luft gesättigten Flüssigkeit stattfindet, viele Schwierigkeiten hat. Sie haben daher folgenden Weg eingeschlagen.

Das Gas wurde so bereitet, dafs es rein und trocken am Ende einer Röhre ankam, die mit einem luftleeren Ballon in Verbindung stand. Bei Oeffnung des Hahns an diesem Ballon stürzte das Gas in diesen hinein. Die Darstellung des Gases und seine Hinleitung wurde so geregelt, dafs in dem Apparat, der zur Erzeugung und Reinigung desselben diente, immer ein Druck, gröfser als der gewöhnliche, vorhanden war. Sobald der Ballon mit dem Gase gefüllt war, pumpte man ihn aus, und füllte

Digitized by Google

ihn abermals. Dann wurde vorausgesetzt, dafs er reines Gas enthielt, eine Voraussetzung, die keinen für die Waage merklichen Fehler mit sich führte.

Dann wurde zu den Wägungen geschritten, deren drei erforderlich waren: 1) die des gasvollen Ballons, 2) die des luftleeren und 3) die des mit trockner Luft gefüllten. Durch sie bekam man: 1) das Gewicht des Gases und 2) das eines gleichen Volumens Luft.

Es blieb nun noch übrig die Temperatur des Gases und die der äufseren Luft während den Wägungen zu bestimmen. Ohne Zweifel liegt in dieser Bestimmung die Ursache der Abweichungen, die in den von so vielen berühmten Physikern und Chemikern gelieferten Angaben über die Dichtigkeiten der Gase vorhanden sind.

Um sichere, constante und leicht bestimmbare Temperaturen zu erhalten, wurde in den Ballon ein von Hrn. Danger construirtes Thermometer gebracht, welches Hundertel von Graden abzulesen erlaubte. Der Stiel dieses Thermometers war eingelassen in ein Glasrohr, welches zwischen der Dille des Ballons und seinem Hahne safs. Der Beobachter konnte also die Temperatur des Gases genau ablesen, ohne dafs er nöthig hatte den Ballon aus der Hülle zu nehmen, von welcher derselbe, zur Herstellung einer constanten Temperatur, umgeben war.

Diese Hülle bestand aus einem cylindrischen Zinkgefäfs, dessen innere Wand zwei Decimeter von der äufseren entfernt war. Der ringförmige Raum zwischen beiden, und der Raum zwischen dem inneren und äufseren Boden waren mit Wasser gefüllt. Oben wurde diese Hülle verschlossen durch einen hohlen Deckel, in welchem ebenfalls eine 2 Decimeter dicke Wasserschicht befindlich war.

Der Ballon war also in diesem Gefäfs allseitig umgeben von einer 2 Decimeter dicken Wasserhülle, deren Temperatur man bis auf $\frac{1}{100}$ Grad kannte. Ueberdiefs war der Ballon mit einem Thermometer versehen,

Digitized by Google

welches seine innere Temperatur mit derselben Genauigkeit angab. Man brauchte nur abzuwarten, dafs die Thermometer in Einklang kamen, um die Gewifsheit zu haben, dafs das Gas überall, bis auf $\frac{1}{100}$ Grad, die nämliche Temperatur besafs. Es hatte kein Interesse, die Genauigkeit in dieser Beziehung weiter zu treiben, weil, bei den gröfseren der angewandten Ballone ein Fehler von $\frac{1}{1000}$ Grad nur einen Fehler von 0,7 Milligrm. entsprach, also einem Gewicht, das eine mit 1 oder 2 Kilogrammen belastete Waage nicht mehr angiebt.

Im Augenblick, wo man den Hahn des Ballons schlofs, kannte man also den Druck des Gases bis auf $\frac{1}{10}$ Millimeter, weil er gleich war dem vom Barometer angegebenen der äufseren Luft, und man für seine Temperatur bis auf $\frac{1}{100}$ Grad einstehen konnte.

Um genau das Gewicht des Ballons zu haben, bedarf es ähnlicher Vorsichtsmafsregeln. In der That, wenn der Ballon an den Haken der Waage gehängt ist, und der Beobachter nähert sich, um zu wägen, erwärmt sich der Ballon und die umgebende Luft; es bilden sich Ströme und das scheinbare Gewicht des Ballons schwankt ohne Regel und innerhalb Gränzen, die jede Idee von vollendeter Genauigkeit zerstören.

Die Verfasser gebrauchten eine nach Fortin'schem Systeme und mit gröfster Sorgfalt von Hrn. Deleuil (*Balancier de la Monnaie*) verfertigte Waage. Dieselbe steht in einem grofsen mit Blei ausgefütterten Schrank, in welchem die Luft durch eine Schicht von Aetzkalk auf einem constanten hygrometrischen Zustand erhalten wird. Der Ballon hängt am Haken der Waage innerhalb dieses Schranks, und wenn die Thüren dieses verschlossen sind, ist er gegen alle äufseren Strahlungen geschützt. Ein neben dem Ballon aufgehängtes Thermometer, das Hundertel eines Grades angab, lieferte unmittelbar die Temperatur der Luft des Schranks; ein Barometer daneben gab deren Temperatur.

Digitized by Google

Im Allgemeinen konnten die Verf. bei zweimaliger Wägung eines Ballons nicht das nämliche scheinbare Gewicht erhalten; allein, im Allgemeinen hatte auch die Luft des Schranks dabei ihre Temperatur um einige Hundertelgrade verändert, und, wenn man diese berichtigte, stimmten die Wägungen. Wenn der Beobachter nicht im Stande ist, die Temperatur der Luft mit der eben beschriebenen äufsersten Genauigkeit zu bestimmen, so ist er genöthigt, das Mittel aus den scheinbar widersprechenden Wägungen zu nehmen, und diefs Mittel wird falsch seyn; während in Wirklichkeit die Wägungen ganz richtig sind, und nur eine Berichtigung der Temperatur erfordern, um in vollem Einklang zu erscheinen.

Mittelst des beschriebenen Verfahrens haben die Verfasser zuvörderst die Dichtigkeit des Sauerstoffs viele Male bestimmt, und sich dabei auf's vollkommenste überzeugt, dafs die von Dulong und Berzelius gegebene Zahl 1,1026 nicht länger beibehalten werden kann.

Zu den Wägungen, welche die Verf. zuletzt und mit der gröfsten Vorsicht ausführten, diente Sauerstoff, der aus einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd bereitet, darauf mittelst Durchleiten durch Aetzkalilösung gereinigt, und endlich mittelst Durchleiten durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden war.

Dichtigkeit des Sauerstoffgases.

1. Versuch	1,1055
2. Versuch	1,1058
3. Versuch	1,1057
Mittel	1,1057.

Dieser Werth stimmt fast genau mit der von Th. de Saussure gefundenen Dichtigkeit = 1,1056. Er nähert sich auch sehr dem früher von Biot und Arago gefundenen Resultat = 1,1036, und wenn diefs etwas ge-

Digitized by Google

ringer ist, so rührt es ohne Zweifel davon her, dafs das zu den letzteren Versuchen von Thénard bereitete Gas beim Durchstreichen durch das zu seinem Umfüllen dienende Wasser mit etwas Luft verunreinigt ward.

Die so eben berichtigte Dichtigkeit des Sauerstoffs bringt die in Gewichtstheilen gefundene Zusammensetzung der Luft keineswegs in Einklang mit den Volumverhältnissen, erhöht im Gegentheil den Widerspruch, denn:

$$\frac{23{,}00}{1{,}1057} = 20{,}80 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{77{,}00}{0{,}976} = 78{,}89 \text{ Vol. Stickgas}$$

$$99{,}69 \text{ Vol. Luft statt } 100{,}00.$$

Der Fehler ist ungeheuer, für ein Element von dieser Wichtigkeit, denn er beträgt etwa ein halbes Procent. Er kann nur daraus entsprungen seyn, dafs die von Berzelius und Dulong gefundene Dichtigkeit des Stickgases zu gering ist.

Die Verfasser bestimmten also die Dichtigkeit dieses Gases auf's Neue, und zwar mittelst eines, das durch Kupfer aus der Luft selbst abgeschieden, und darauf von Kohlensäure und Wasser durch Kali und Schwefelsäure befreit worden war. Die Resultate dreier Versuche waren:

Dichtigkeit des Stickgases.

1. Versuch	0,970
2. Versuch	0,972
3. Versuch	0,974
Mittel	0,972.

Mit dieser Dichtigkeit, der Dichtigkeit des Sauerstoffs und dem für die Zusammensetzung der Luft gefundenen Gewichtsverhältnifs, erhält man nun:

Digitized by Google

$$\frac{23{,}00}{1{,}1057} = 20{,}80 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{77{,}00}{0{,}972} = 79{,}22 \text{ Vol. Stickgas}$$

$$100{,}02 \text{ Vol. Luft}$$

ein Resultat, welches bis auf $\frac{2}{10000}$ die zur Einheit angenommene Dichtigkeit der Luft wiedergiebt.

Nimmt man die Zahlen so, wie sie von den Versuchen gegeben wurden,

$$\frac{23{,}01}{1{,}1057} = 20{,}81 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

$$\frac{76{,}99}{0{,}972} = 79{,}19 \text{ Vol. Stickgas}$$

$$100{,}00 \text{ Vol. Luft}$$

so wird die Uebereinstimmung sogar vollkommen.

Man kann indefs, als eine hinreichende Annäherung, bei dem Volumenverhältnifs 20,8 Sauerstoff und 79,2 Stickgas stehen bleiben, und diefs als die Zusammensetzung der normalen, d. h. der im April bei trockenem und heiterem Wetter im Jardin des Plantes aufgefangenen Luft ansehen.

Diese Zusammensetzung mufs sich aber verändern. Wann es regnet, löst und entführt das sich verdichtende Wasser mehr Sauerstoff als Stickstoff; wann es friert, entläfst das Wasser diese Gase, und dasselbe geschieht, wenn das Wasser verdampft. Die Verbrennungen, das Athmen der Thiere entziehen der Luft Sauerstoff: die Pflanzen mit ihren grünen Theilen geben, im Sonnenschein, von demselben zurück. Diese Ursachen, und viele andere ohne Zweifel, streben dahin, das Gleichgewicht in der Zusammensetzung der Atmosphäre an einem gegebenen Ort zu stören, die einen in diesem, die anderen in jenem Sinn. Es bleibt demnach zu wissen, ob nicht die Neigung der Gase, sich mit einander zu vereini-

Digitized by Google

nigen, unterstützt durch die von Temperatur-Unterschieden erregten senkrechten Ströme, begünstigt durch die Winde, welche die Horizontalschichten der Luft unaufhörlich durcheinandertreiben, die Unterschiede, welche aus den so eben kurz angedeuteten örtlichen Wirkungen hervorgehen, rasch verwische.

Versuche, auf dieses Ziel gerichtet, erfordern, um entscheidend zu seyn, viel Zeit. Die Verf. haben sich daher vorzüglich nur darauf beschränkt, die Gränze zu bestimmen, unterhalb welcher es unnütz seyn würde, Versuche anzustellen.

Sie haben sie daher bei Regenwetter wiederholt, wo also das Wasser verhältnifsmäfsig mehr Sauerstoff als Stickstoff fortgeführt haben mufste; sie konnten indefs diese Versuche erst geraume Zeit nach den zuvor beschriebenen anstellen. Die Resultate waren:

Gewicht des Sauerstoffs		5,648	23,015
- des Stickstoffs	im Rohr 0,052 - Ballon 18,840	18,892	76,985
		24,540	100,000

Während also das Mittel der sechs, bei heiterem Wetter gemachten Versuche gab:

23,010 Gwth. Sauerstoff in 100 Luft

fanden sich bei anhaltendem Regen:

23,105 Gwth. Sauerstoff in 100 Luft,

d. h. genau dasselbe Verhältnifs. Zwar könnte man glauben, dafs der Unterschied der Jahreszeit die vom Regen erzeugte Verschiedenheit aufgewägt habe; allein so zarte Veränderungen können nur durch sehr zahlreiche Beobachtungen entschieden dargethan werden. Durch obiges Resultat ist wenigstens erwiesen, dafs der Sauerstoff durch den Einflufs des Regens nicht um ein Tausendtheil variirt, was man allenfalls dadurch erklären könnte, dafs der Regen in einer Höhe von 4 Metern über dem Boden, in welcher Höhe die zur Analyse die-

Digitized by Google

nende Luft aufgefangen wurde, sich schon aus den oberen Regionen der Atmosphäre mit Luft gesättigt haben mufs. In diesem Falle würde also die Analyse nur lehren, dafs man die Luft in grofsen Höhen aufzufangen habe.

Die Verfasser werfen nun die Frage auf: ob der Sauerstoffgehalt der Luft mit der Höhe sich verändere. Sie erörtern zu dem Ende die Versuche von Gay-Lussac mit der Luft von seiner aërostatischen Reise, die auf amerikanischen Höhen (von Boussingault) gewonnenen Resultate, nämlich:

	Sauerstoffgehalt.
zu Santa-Fé de Bogota, Höhe 2650 Met.	20,65 Vol.
- Ibagué - 1323 -	20,77
- Mariquita - 548 -	20,77
	20,70

und die Angaben von Dalton:

	Sauerstoffgehalt.
auf dem Helvellyn, 900 Met.	20,70 Volprc.
dito dito	20,58
auf dem Snowdon, 1050 Met.	20,65
Im Ballon geschöpft, 2880 Met.	20,52
dito dito 4500 Met.	20,59
Mer de glace, Chamouni	20,20
Simplon	19,98
Wengern-Alp	20,45
dito dito	20,11
Manchester	20,88
dito	21,10
dito	20,80
dito	20,92
dito	20,95

Digitized by Google

besonders aber die sorgfältigen Analysen, welche Brunner auf dem Faulhorn angestellt hat [1]).

Brunner sammelte bei seinen vierzehn Versuchen 4502 Kubikcentimeter Stickgas bei 0° und 0m,76, d. h. 5ccm,7649, und die Bestimmungen des Sauerstoffs gaben für diesen zusammen 1ccm,723. Die auf dem Faulhorn während des Juli 1833 gemachten Analysen geben demnach:

Sauerstoff	1,7230	23,010	Gwth.
Stickstoff	5,7649	76,990	-
	7,4879	100,000	

was mit dem von den Verf. gefundenen Resultat 23,015 so gut wie übereinstimmt.

Aus diesem Resultat und dem von Verver, ganz nach der Brunner'schen Methode, i. J. 1839 mit der Luft zu *Gröningen* erhaltenen Resultat =22,998 Gwth. Sauerstoff, ziehen sie den Schluſs, daſs die Zusammensetzung der Luft, unbeschadet der Ansichten Dalton's über die Constitution der Atmosphäre, vielmehr in Folge der Ursachen, welche die Schichten unaufhörlich durch einander mengen, in allen Höhen eine und dieselbe sey.

Die Verf. schreiten nun zu der Frage: Ob die Zusammensetzung der Atmosphäre mit der Zeit eine Veränderung erleide. Sie glauben (wohl sehr mit Recht), daſs die früheren Analysen keinen Anhalt bei der Beantwortung dieser Frage abgeben können. Sie sind indeſs der Meinung, daſs das vor einigen Decennien von Biot und Arago mit so groſser Genauigkeit bestimmte Gewicht eines Liters atmosphärischer Luft hier von Entscheidung seyn dürfe.

Biot und Arago fanden für dieſs Gewicht =1,2991 Grm. Vier Wägungen, unternommen mit einem Ballon

1) S. Annalen, Bd. XXXI S. 1.

Digitized by Google

von fast derselben Gröfse, wie sie Biot und Arago anwandten, bei der nämlichen Temperatur, wie die ihrige, und dabei den Ballon in freier Luft, ohne inneres Thermometer gewogen, d. h. ganz unter denselben Umständen, die man ehedem obwalten liefs, ergaben für das Gewicht eines Luft = 1,2995 Grm.

Aus diesem vergleichbaren Resultat (und auch aus den Analysen von Gay-Lussac und A. v. Humboldt verglichen mit den ihrigen) ziehen die Verf. den Schlufs, dafs die Zusammensetzung der Luft sich seit vierzig Jahren nicht in merkbarer Weise verändert habe.

Für sie ist es erwiesen, dafs das Volumverhältnifs zwischen dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft nicht in einfachen Zahlen ausgedrückt werden kann, dafs es in weit abständigen Breiten, ziemlich entfernten Zeiten und in verschiedenen Höhen bis auf ein Tausendtheil unveränderlich ist.

[Zum Schlufs ihrer Abhandlung ergehen sich die Verf. noch in Betrachtungen, in wiefern diese Unveränderlichkeit vollkommen sey, und welchen Grad von Genauigkeit die Analysen besitzen müfsten, um eine solche Beständigkeit mit voller Gewifsheit nachzuweisen. Endlich schlagen sie noch vor, dafs in verschiedenen Städten Frankreichs und des Auslandes genaue Analysen der Luft angestellt werden möchten, und auf diesen Vorschlag wählt die Academie eine aus den HH. A. v. Humboldt, Thénard, Biot, Gay-Lussac, Arago, Dumas, Boussingault und Regnault zusammengesetzte Commission, welche die zur Ausführung desselben geeigneten Mittel anzuordnen habe. —]

Zusatz.

[Statt der fortgelassenen Schlufsbetrachtung der Verfasser vorstehender Abhandlung erlauben wir uns, Folgendes aus dem Artikel „Atmosphäre“ des *Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie* (Liefr. IV. 1840) hervorzuheben. *P.*]

Digitized by Google

Alle bisherigen Untersuchungen lehren, dafs die atmosphärische Luft unter den verschiedensten Umständen nahe aus 21 Volumen Sauerstoff und 79 Volumen Stickstoff bestehe, folglich, die Kohlensäure und den Wasserdampf abgerechnet, eine constante Zusammensetzung besitze. Ob indefs diese Zusammensetzung in voller Strenge an allen Orten gleich bleibe, ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft anheim gestellt werden mufs. Die bisherigen eudiometrischen Analysen sind, trotz der Geschicklichkeit der Experimentatoren, offenbar nicht so genau, dafs sie ein Zehntel Volumprocent des Sauerstoffgehalts verbürgen könnten, und ein Zehntel, ja schon ein Hundertel Proc. ist eine wirklich riesenhafte Gröfse.

Um dieses einzusehen, bedarf es nur einer Berechnung der Masse der Atmosphäre und desjenigen Quantums Sauerstoffs, welches die gesammte Menschheit durch Athmen davon in einem Jahre verbraucht.

Wenn die Atmosphäre überall die Dichtigkeit hätte wie an der Meeresfläche, so würde sie (da Quecksilber bei 0° C. 10467,5 Mal so dicht als atmosphärische Luft bei $0^m,76$ und 0° C. ist, und der mittlere Barometerstand am Meere =337,8 Par. Lin. bei 0° C. angenommen werden kann), eine Höhe von 24555 Par. Fufs besitzen. Darin ist der Wasserdampf eingeschlossen. Wir wollen also, um nicht zu übertreiben, die Höhe der Atmosphäre in runder Zahl nur auf eine geographische Meile, d. h. 22843 Par. Fufs setzen. Nehmen wir ferner die Erde als eine Kugel von 860 solcher Meilen Halbmesser an, so ergiebt sich das Volum der trocknen Atmosphäre =9307500 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 210 Meilen Seite, und die 21 Procent Sauerstoff sind =1954570 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 125 Meilen Seite.

Ein erwachsener Mensch verzehrt an Sauerstoff, nach den Angaben von Lavoisier und Davy, in 24 Stunden etwa 45000 Par. Kubikzoll =26,04 Par. Fufs, im

Digitized by Google

Jahre also 9505,2 Kubikfufs. Die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen angeschlagen, verbrauchte hienach in einem Jahre =950200000000 Kubikfufs, mithin da eine Kubikmeile =11919500000000 Kubikfufs, nicht mehr als 0,7975 oder nahe acht Zehntel einer Kubikmeile. Lebten immer 1000 Millionen erwachsener Menschen auf der Erde, und könnten sie den jetzt vorhandenen Sauerstoff bis auf das letzte Atom verzehren, so würde dieser für 2451000 Jahre ausreichen. Wäre auch seit Adams Zeiten immerfort diese Anzahl Menschen da gewesen, so würde sie doch nur $\frac{1}{400}$ des jetzigen Sauerstoffgehalts verbraucht haben, d. h. eine Gröfse, die sich allen unseren bisherigen Analysen entzieht. Ein einziges Zehntelprocent der Atmosphäre reicht hin, das gesammte Menschengeschlecht auf 10000 Jahre mit Sauerstoff zu versorgen.

Aus dieser Rechnung erhellt, dafs in der That sehr grofse Mengen Sauerstoff verschwinden oder hinzutreten können, ohne dafs wir es durch unsere Analysen nachzuweisen im Stande sind. Indefs ist andererseits gewifs, dafs, neben dem was die Menschen verbrauchen, noch ungeheure Quantitäten durch das Athmen der gesammten Thierwelt, durch Verbrennungsprocefs und sonstige Oxydationen verloren gehen, und, obwohl wir diese Quantitäten nicht zu schätzen vermögen (betrügen sie das Hundertfache von der durch die Menschen verbrauchten, so würde in 1000 Jahren etwa 1 Procent verloren gehen), so ist doch glaublich, dafs mit der Zeit ein merkbarer Mangel eintreten würde, wenn der Verlust nicht auf irgend eine Weise ersetzt würde. Und diesen Ersatz geben die Pflanzen, welche Kohlensäure zersetzen und Sauerstoff dafür frei machen. Allein ob dieser Ersatz genau sey, nicht auf der einen oder anderen Seite ein Ueberschufs stattfinde, läfst sich bei der Unvollkommenheit der Analysen und dem kurzen Zeitraum, den sie um-

Digitized by Google

fassen, nicht nach diesen entscheiden, sondern nur nach andern Gründen muthmafslich beurtheilen.

. . . . . .

. . . Die Pflanzenwelt, das ist wahr, ernährt sich von der Kohlensäure, und haucht Sauerstoff dafür aus, den die Thierwelt wieder in Kohlensäure verwandelt. Ob indefs zwischen beiden Processen eine vollkommene Compensation stattfinde, ist nicht bekannt, nicht einmal wahrscheinlich. Fände sie wirklich statt, so könnte eigentlich gar keine Kohlensäure in der Atmosphäre vorhanden seyn. Reducirten die Pflanzen genau so viel Kohlensäure als die Thiere erzeugen, so würde sie zunehmen, nämlich um die Menge, welche durch Verbrennungsprocesse entsteht, oder an vielen Orten der Erde, aus Sauerbrunnen, Gasquellen, Vulkanen, fertig gebildet hervorströmt. Allein andererseits ist bekannt, dafs die Pflanzen, Jahr aus, Jahr ein, Humus bilden, und dafs grofse Massen Stein- und Braunkohlen in der Erde vergraben liegen. Beide sind offenbar aus der Atmosphäre abgeschieden, in der sie früher als Kohlensäure vorhanden waren. Also war die Atmosphäre früher reicher an Kohlensäure als jetzt. Also überwiegt die Wirkung der Pflanzen, im Verein mit der Absorption des feuchten Bodens und der Gewässer [1]), alle Wirkungen, welche Kohlensäure erzeugen; die Atmosphäre wird fortwährend ärmer an Kohlensäure, und die Pflanzen würden, ohne den Vorrath, der, aus unbestimmter Quelle herrührend, einmal da ist [2]), mit der Zeit in ihrem Wachsthum gehindert seyn. Diefs sind die Schlüsse, zu welchen die Erscheinungen im Grofsen zu führen scheinen. Ob sie vollkommen richtig seyen, würden wir erst zu entschei-

1) Die Luft über dem Meere enthält (nach Vogel) noch weniger Kohlensäure, als die über dem Genfer See.

2) Er beträgt 3863 Kubikmeilen und entspricht 1,8 Kubikmeilen Steinkohle.

Digitized by Google

den vermögen, wenn wir genaue Data über den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt der Atmosphäre hätten, die durch einen langen Zeitraum, etwa ein Jahrhundert, von einander getrennt wären [1]).

XX. *Temperatur-Beobachtungen, angestellt in Bohrlöchern, auf Salinen des Preufsischen Staats.*

Nachstehende Beobachtungen, deren Mittheilung wir Hrn. Berghauptmann v. Dechen verdanken, können als eine Vervollständigung derjenigen angesehen werden, welche früher in die Annalen (Bd. XXXXVIII S. 382) aufgenommen wurden. Wir haben dabei nur zu bemerken, dafs die Tiefen in Preufsischen Fufsen (139,13 Par. Lin.) ausgedrückt sind.

I. Bohrloch zu Neusalzwerk bei Preufsisch-Minden.

a) Temperatur-Messungen in der Tiefe des Bohrlochs mit einem durch Umhüllung träge gemachten Thermometer, das zwölf Stunden in der Tiefe blieb.

1) Welch ungeheure Masse von Sauerstoff die Atmosphäre in sich schliefst, und wie gering der Antheil ist, den davon die gesammte Menschheit durch Athmen verbraucht, kann man sich auch auf folgende Weise veranschaulichen. Gesetzt, wie oben, die Atmosphäre habe dieselbe Dichtigkeit wie an der Meeresfläche und sey eine geographische Meile (22843 Par. Fufs) hoch; dann würde der Sauerstoff, gesondert gedacht, unter derselben Voraussetzung eine Schicht von 4797 Par. F. Höhe bilden, und das, was die gesammte Menschheit davon in einem Jahre einathmet, nicht mehr als eine Schicht von 0,282 Par. Lin. Höhe betragen, während die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure schon eine Schicht von 9,48 Par. Fufs Höhe ausmachen würde.

Digitized by Google

Zeit.	Tiefe.	Temp.	Zeit.	Tiefe.	Temp.
1831. Oct. 5	200 F.	$14\frac{1}{2}$ ° R.	1835. Spt. 26	1039 F.	22° R.
- -	270 -	$14\frac{3}{4}$ -	1835. Dec. 13	1040 -	$22\frac{1}{2}$ -
- -	600 -	$15\frac{3}{4}$ -	1838. Apr. 16	1330 -	22 -
1835. Febr. 28	960 -	17 -			

b) **Temperaturen des aus dem Bohrloch abfliefsenden Wassers, 3 Fufs unter dem Rande des Bohrlochs gemessen.**

Zeit.	Tiefe d. Bohrlochs. Fufs.	Wasser-Abfluſs f. Minute. (Kubikf.)	Temp. R°.	Zeit.	Tiefe d. Bohrlochs. Fufs.	Wasser-Abfluſs f. Minute. (Kubikf.)	Temp. R°.
1831.				1836.			
Nov. 29	624	0,9	$12\frac{1}{2}$	Mai 31	1111	6	$17\frac{3}{4}$
Dec. 16	649	0,9	$13\frac{1}{4}$	Oct. 15	1178	5	$17\frac{3}{4}$
1832.				Oct. 31	1182	4,6	18
März 30	692	1,18	14	1837.			
Dec. 30	775	1,5	$15\frac{1}{4}$	Jan. 31	1225	5	18
1833.				Aug. 15	1298	7,5	18
Febr. 11	793	1,36	$15\frac{3}{4}$	Oct. 15	1298	8,57	18
Dec. 31	821	1,25	$14\frac{1}{4}$	1838.			
1834.				Jan. 15	1298	8,75	18
Jan. 31	827	1,2	14	Mai 15	1343	7,5	18
März 29	842	1,13	14	Sept. 14	1382	6,7	18
Mai 27	848	0,95	$14\frac{1}{2}$	Nov. 30	1412	6	18
Aug. 6	856	0,7	$14\frac{1}{2}$	1839.			
Aug. 21	858	1,01	15	Juni 30	1464	5,5	18
Dec. 16	923	0,78	15	Aug. 31	1478	4,7	18
1835.				Oct. 31	1494	5,75	18
März 15	967	1,18	15	Dec. 31	1525	6	18
März 31	975	1,05	$14\frac{3}{4}$	1840.			
Apr. 30	989	0,98	$14\frac{1}{2}$	März 15	1575	6,5	18
Mai 30	1004	0,95	$14\frac{1}{2}$	März 31	1586	8,5	$19\frac{1}{2}$
Juni 4	1006	0,9	15	Apr. 28	1594	8,5	20
Juli 31	1025	0,71	15	Mai 15	1615	10	$20\frac{1}{2}$
Aug. 31	1031	1,1	$15\frac{1}{2}$	Juni 14	1640	10	21
Sept. 15	1033	2,14	$16\frac{1}{2}$	Juli 15	1651	10	21
Oct. 15	1039	4,6	17	Juli 31	1664	15	21
Oct. 31	1040	5,45	$17\frac{1}{2}$	Aug. 17	1670	18	22
Nov. 15	1042	6	18	Nov. 15	1690	18	22
1836.				Nov. 30	1697	20	22
Mai 15	1100	4,6	18	Dec. 31	1713[1])	20	22

1) Also 1655,5 Par. Fufs.

Digitized by Google

II. Bohrlöcher auf der Saline Artern, Provinz Sachsen [1]).

Temperatur im jedesmaligen Tiefsten des Bohrlochs mit einem trägen Thermometer gemessen.

Tiefe.	Temperatur Bohrloch No. 1.	Temperatur Bohrloch No. 2.	Tiefe.	Temperatur Bohrloch No. 1.	Temperatur Bohrloch No. 2.
50 F.	7°,4 R.		560 F.	11°,2 R.	
100	8 ,3	9°,9 R.	600		13°,2 R.
150	8 ,4		650	11,5	
200	9 ,3	10°,1	700		13 ,8
250	9 ,4		730	12 ,2	
300	10 ,0	11 ,0	800	14 ,3	14 ,5
350	10 ,3		863		15 ,3
400	10 ,4	11 ,8	972		15 ,2
450	11 ,1		995	15 ,0	
500		12 ,5	1012		15 ,0

III. Bohrloch auf der Saline zu Stafsfurt.

Das träge Thermometer blieb bei jeder Beobachtung 24 Stunden im Tiefsten des Bohrlochs.

Zeit.	Tiefe.	Temperat.	Zeit.	Tiefe.	Temperat.
1839. Nov.	312 F.	10° R.	1840. Mai	442 F.	12°,4 R.
- Dec.	340	10 ,5	- Mai	451	12 ,5
- Dec.	357	10 ,5	- Juni	460	12 ,5
1840. Jan.	366	10 ,5	- Juni	468	12 ,5
- Jan.	374	11 ,5	- Juni	475	12 ,5
- Jan.	380	11	- Juni	483	12 ,8
- Jan.	386	11	- Juni	493	13 ,2
- Febr.	394	11 ,5	- Juli	503	13
- Febr.	402	11 ,75	- Juli	512	13 ,4
- Febr.	409	11 ,5	- Juli	522	13 ,3
- Febr.	415	11 ,5	- Juli	526	13 ,4
- März	424	11 ,5	- Aug.	528	13 ,4
- März	428	11 ,5	- Aug.	540	13 ,3
- März	429	12	- Aug.	544	13 ,4
- April	431	12	1841. Juli 10	653	14 ,2
- Mai	433	12 ,4			

1) Wo bekanntlich Steinsalz erbohrt wurde (s. Annal. Bd. XXXXII S. 583), das nach den seitdem fortgesetzten Versuchen eine aufserordentliche Mächtigkeit hat. *P.*

Digitized by Google

IV. Bohrloch auf dem Gradirwerk Elmen, bei der Saline Schönebeck.

Die Beobachtungen wie bei No. III angestellt.

Zeit.	Tiefe.	Temperat.	Zeit.	Tiefe.	Temperat.
1841.			1841.		
Apr. 5	267 F.	10°,7 R.	Jun. 7	336 F.	11°,2 R.
- 13	273	10 ,4	- 13	343	11 ,4
- 19	279	10 ,8	- 21	350	11 ,2
- 26	287	10 ,6	- 28	359	11
Mai 2	296	10 ,6	Juli 5	367	11 ,4
- 10	305	10 ,7	- 12	374	11 ,5
- 17	314	10 ,8			

V. Bohrloch No. XII auf der Saline Königsborn bei Unna.

Zeit.	Tiefe.	Temp.	Zeit.	Tiefe.	Temp.
1838.			1838.		
Febr.	300 F.	10° R.	Apr. 14	928 F.	13½° R.
	600	11¼	- 25	933	14
	900	14	Juni 30	971	13 ,9
März 23	917	14			

XXI. *Meteorsteinfall, am 12. Juni 1841, unweit Château-Renard, in Frankreich.*

(Zusammengezogen aus mehren Nachrichten in den *Compt. rend. T. XII p.* 1190 und 1230, und *T. XIII p.* 47 und 88.)

Am 12. Juni dieses Jahres, Nachmittags zwischen ein und zwei Uhr, hörte man zu Château-Renard und drei Lieues ringsum eine heftige Explosion, die man, obwohl keinem Donnerschlage ähnlich, doch einem Gewitter zugeschrieben haben würde, wenn nicht der Himmel durchaus wolkenlos gewesen wäre, und mehre Personen ein Meteor von Südwest nach Nordost hätten ziehen sehen.

Digitized by Google

Nur zwei Knaben waren, aus einer Entfernung von etwa 1500 Fufs, Zeugen des Niederfalls, und da sie den Ort, wegen davor stehenden Baumwerks, nicht genau anzugeben wufsten, dauerte es bis zum zweiten Tag ehe man die gefallenen Steine entdeckte. Sie fanden sich in der Gemeinde *Triguères* auf einem nach Norden geneigten Abhang [1]). Dort sah man, etwa 25 Schritt aus einander, und ebenfalls in der Richtung von Südwest nach Nordost, zwei kreisrunde Löcher von etwa einem Fufs Durchmesser in dem Boden. Rings um das eine lagen viele kleine und gröfsere Bruchstücke des Meteorsteins (die gröfseren von $\frac{1}{2}$ bis 3 Kilogrammen); in dem andern steckte dagegen, wie ein Eckstein, ein einziges Stück von 15 Kilogrm. Gewicht. Nach der Meinung der Berichterstatter ist der Aërolith schon in einiger Höhe über der Erde in zwei Stücke zerplatzt, und das eine davon ist, indem es auf einen harten, mit Kies bedeckten Boden fiel, weiter zerschellt, während das andere erhalten blieb, da es eine weichere Stelle traf. Das Gewicht des ganzen Aëroliths wird auf 30 Kilogrm. geschätzt; eine genauere Bestimmung scheint nicht möglich gewesen zu seyn, da die Stücke sogleich in viele Hände gingen. Eins davon ist in das Muséum d'histoire naturelle in Paris gelangt, ein anderes, 13 Kilogrm. schwer, an die Ecole des Mines daselbst. Letzteres ist von Hrn. Defrénoy beschrieben und analysirt worden. Aus seiner Beschreibung ist das Nachstehende entlehnt.

Dieses Stück hatte ganz das Ansehen eines Bruchstücks, grofse und unregelmäfsige Flächen mit scharfen Kanten auf der einen Seite, und auf der andern, äufsern Seite jene schwarze Kruste, die für die Meteorsteine so charakteristisch ist. Eine, fast handbreite schwarze Platte, der Ueberrest des Salbandes eines kleinen Ganges, der den Meteorstein durchsetzte, scheint anzudeuten, dafs das

1) *Triguères* (in anderen Berichten auch *Triguère*, oder *Triguières* genannt) liegt etwa eine Lieue von *Château-Renard*, im Departement *Loiret*, dessen Hauptstadt *Orleans* ist. *P.*

Digitized by Google

Zerspringen desselben, beim Aufstofsen auf den Boden, zum Theil durch das Daseyn eines natürlichen Risses vorbereitet war.

In seinen äufseren Kennzeichen hat der Stein von Château-Renard Aehnlichkeit mit Trachyt [1]; er ist sehr licht grau, von körnigem Bruch, und besteht ganz aus krystallinischen Theilchen, die sich wie in diesem vulkanischem Porphyr durchkreuzen. Eisentheilchen, die mit ziemlicher Gleichmäfsigkeit in die Steinmasse eingesprengt sind, zeigen indefs sogleich, dafs er kein Product unseres Erdkörpers ist.

Unter der Lupe betrachtet, erkennt man in dem Stein zwei verschiedene Mineralien; das eine ist unvollkommen blättrig, und zeigt an einigen Punkten analoge Streifen, wie sie den hemitropen Massen von Albit oder Labrador eigen sind; das andere hat Glasglanz, und könnte für Quarz genommen werden, wenn nicht zahlreiche Beobachtungen gelehrt hätten, dafs diefs Mineral weder in den eigentlichen vulkanischen Felsarten, noch in den Aërolithen vorkommt. Aufserdem unterscheidet man noch schwarze glasige Kügelchen, ähnlich dem Perlit, die offenbar durch Schmelzung entstanden sind, und in ihrem Innern Theilchen beherbergen, die nicht ganz durch die Hitze umgeändert wurden und der Steinmasse analog sind. Endlich gewahrt man noch, besonders in den Gängen, die den Stein durchsetzen, schwarze glänzende Plättchen, die den in gewissen Gneusarten vorkommenden Graphitschüppchen ähneln.

Das specifische Gewicht des Steins von Château-

1) Nach Hrn. Cordier ist der Meteorit von Château-Renard eine Varietät der gewöhnlichsten Art, d. h. derjenigen Art, welche die i. J. 1803 zu l'Aigles (Dep. Orne) gefallenen Steine umfafst. Er hat, in Bezug auf seine mineralogischen Charaktere, die gröfste Aehnlichkeit mit denen, die gefallen sind zu *Barbatan* (Landes) am 24. Juli 1790, zu *Berguillas* (Alt-Kastilien) am 8. Juli 1811, bei *Angers* (Maine-et-Loire) am 3. Juni 1822, und *Vouillé* (Vienne) am 18. Juli 1831. Der letzteren Varietät ist er so ähnlich, dafs man beide, ohne Etiquette, nicht von einander unterscheiden würde.

Digitized by Google

Renard ist im Mittel =3,56, das der darin enthaltenen, und durch einen Magnet ausgezogenen Eisenkörner =6,48.

Vor dem Löthrohr schmilzt dieser Aërolith sogleich zu einer schwarzen blasigen Schlacke, die der Kruste des Steins ganz ähnlich ist, und ihre dunkle Farbe dem zum Oxydul reducirten Gehalt der Masse an Eisenoxyd verdankt.

Zum Behufe der Analyse wurde der möglichst fein gepulverte Stein erstlich mit dem Magnet, und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Was ersterer auszog, war Nickel-Eisen; was die letztere auflöste ein Peridot ähnliches Mineral, und was ungelöst blieb hatte eine Zusammensetzung, die sich nicht füglich auf ein bekanntes Mineral zurückführen läfst. Folgendes waren die Resultate zweier Analysen mit 2$^{grm.}$,22 und 5$^{grm.}$,37:

	I.	II.	Mittel im 100.	Sauerstoff
Nickel-Eisen	0,2100	0,536	9,82	
Unlösliches	0,8290	2,021	37,54	
Kieselerde	0,4010	0,980	18,19	9,42
Eisenoxydul	0,4983	1,237	22,86	6,30
Talkerde	0,2330	0,520	9,92	3,84
Schwefel	0,0086	0,018	0,35	
Eisen vom Schwefelkies	0,0062		0,08	
Kalk	Spur			
Mangan	Spur			
Kali	0,0010		0,02	
Verlust	0,0329	0,058	1,12	
	2,2200	5,370	100,00.	

Das *Unlösliche*, durch Zusammenschmelzen mit einem Gemeng von Bleiglätte und salpetersaurem Bleioxyd aufgeschlossen, ergab in 2,542 Grm. Folgendes:

Digitized by Google

		In 100.	Sauerstoff.
Kieselerde	1,3160	51,77	26,92
Thonerde	0,2600	10,22	4,77
Eisenoxydul	0,4452	17,51	3,98
Talkerde	0,4680	18,33	7,09
Kalk	0,0120	0,47	
Kali	0,0174	0,68	
Natron	0,0586	2,30	
	2,5772	101,27.	

Das mit dem Magnet ausgezogene *Nickel-Eisen* (1,451 Grm.) zerlegt, gab:

Eisen	1,181	81,31
Nickel	0,180	12,34
Kieselerde	0,052	3,57
Talkerde	0,015	1,03
Eisenoxydul	0,023	1,71
	1,451	100,00.

Man hat also für die Zusammensetzung des ganzen Aërolithen:

Nickel-Eisen	9,25
Peridotähnliches Mineral	51,62
Unlösliches Mineral	38,17
Schwefelkies	0,67
	99,71 [1]).

1) Französische Zeitungen hatten auch von einem Meteorsteinfall zu Beaune gesprochen, der sich aber als gänzlich ungegründet erwiesen hat. (*Compt. rend. T. XIII p.* 90.

Digitized by Google

XII. *Nachtrag zum Grünberger Meteorsteinfall.*

Den unermüdeten Nachforschungen des Apothekers Weimann zu Grünberg ist es gelungen, von dem am 22. März dieses Jahres gefallenen Meteorstein noch ein Stück zu ermitteln. Es wurde von einem Taglöhner, der Zeuge des Niederfalls war, nach längerem Nachsuchen gefunden, und zwar auf einem Brachfelde fast in der Mitte zwischen den Dörfern Heinrichau und Schloine (letzteres liegt eine Meile von Grünberg). Das Stück wiegt 169,05 Grm. oder nahe 11½ Loth Preufsisch und sein spec. Gewicht ist =3,69 bis 3,73. Es ist vom Hrn. Weimann der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur geschenkt und in deren Sammlungen aufgestellt [1]). Nach einer vorläufigen, von Hrn. Duflos unternommenen Analyse enthält der Meteorolith Kieselerde, Talkerde, Kalkerde, Thonerde und Eisenoxyd, mit sehr geringen Spuren von Zinn und Mangan. (Aus der Breslauer Zeitung, No. 174, 1841.)

1) Von dem früheren Funde ist ein Stück in die K. Mineraliensammlung zu Berlin gekommen.

Berichtigung.

Hr. Prof. Glocker in Breslau meldet mir, dafs in seiner Notiz über den Grünberger Meteorstein, so wie sie von Hrn. Apotheker Weimann angeführt worden (S. 176 vorigen Hefts), verschiedene Unrichtigkeiten enthalten sind (z. B. die: dafs der Stein eine bleigraue Farbe habe, beim Ritzen Metallglanz zeige, am Stahle Funken gebe u. s. w.), und ersucht namentlich Folgendes zu berichtigen:

S. 176 Z. 5 v. u. ist hinter „*undeutlich*" einzuschalten: *doleritisch*

S. 177 Z. 9 v. o. statt *klein* l. *kein*

(*P.*)

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIII.

I. *Beobachtungen über einige Bedingungen der Entstehung von Tönen; von A. Seebeck.*

Die Sirene von Cagniard-Latour, so wie die Zahnräder und die Stabvorrichtung, deren sich Savart zur Erzeugung sehr hoher und sehr tiefer Töne bediente, sind, wie man weifs, von ihren Erfindern zu verschiedenen interessanten Beobachtungen über die Natur der Töne angewendet worden. Diese Apparate geben gewisse Umstände bei der Erzeugung eines Tones auf eine einfache Weise in die Hand des Beobachters, und können daher zur Beantwortung mancher Fragen in der Akustik benutzt werden, über welche die gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung nicht geeignet sind Aufschlufs zu geben. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, dafs die von jenen Apparaten ausgehenden Wellen nicht ganz von derselben Natur sind, wie die durch stehende Schwingung eines elastischen Körpers erzeugten Wellen zu seyn pflegen, und dafs daher die an ihnen erhaltenen Resultate nicht unbedingt auf jede andere Art der Tonerzeugung übertragen werden dürfen, ein Umstand, welcher namentlich bei den meisten der nachfolgenden Beobachtungen nicht aufser Acht zu lassen ist.

Der Apparat, dessen ich mich zu diesen Beobachtungen bedient habe, ist eine Sirene, welche zugleich die Stelle eines Zahnrades vertritt. Um aber die Versuche mit wenig Umständen möglichst variiren zu können, habe ich demselben folgende Einrichtung gegeben.

Eine wagerechte Axe wird von einem Gewichte mittelst eines Wellrades und Schnurlaufs in hinreichend schnelle Drehung versetzt; ein Paar Windflügel dienen,

Digitized by Google

in Verbindung mit der Reibung, diese Bewegung zu reguliren. Die Axe trägt eine starke hölzerne, mit Blei beschwerte runde Scheibe von 7¼ Zoll Durchmesser, an welcher die zum Versuche bestimmten durchlöcherten Scheiben concentrisch befestigt werden. Diese letzteren, zwölf Zoll im Durchmesser haltend, sind von dünner glatter Pappe; die Löcher, fast zwei Linien im Durchmesser haltend, sind in einem Abstande von 4 bis 5½ Zoll vom Mittelpunkt mit einem genauen Kreistransporteur eingetragen und mit dem Locheisen geschlagen; die Anzahl der Löcher ist auf den verschiedenen von mir gebrauchten Scheiben sehr ungleich (von 12 bis 120), doch meistens so gering, dafs die Zwischenräume zwischen den Löchern gröfser sind als ihre Durchmesser. Bei den Versuchen wurde entweder mit einem Glasröhrchen, dessen Mündung etwas enger ist, als die Löcher, ein Luftstrom gegen die in Drehung befindliche Löcherreihe geblasen, wo dann der Ton wie auf der Sirene von Cagniard-Latour entsteht, oder es wurde auch eine aus Kartenblatt geschnittene Spitze so gegen die Scheibe gehalten, dafs sie beim Umdrehen in die Löcher einschlagen mufste, wo dann diese Vorrichtung statt eines Savart'schen Zahnrades diente. Die Scheiben machten gewöhnlich 6 bis 12 Umdrehungen in einer Secunde. Dieser Apparat gewährt den Vortheil, dafs man mit wenig Aufwand von Zeit und Mitteln die Versuche vielfach variiren und den Löcherscheiben jede beliebige Construction geben kann. Es gewährt in vielen Fällen eine grofse Hülfe, wenn man auf dieselbe Scheibe concentrisch mehrere Löcherreihen setzt, um ihre Töne unter einander zu vergleichen; das Instrument kann dann als eine Verbindung von mehreren Sirenen angesehen werden.

Die nachstehenden Beobachtungen können in sofern unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt gefafst werden, als sie sämmtlich die Frage berühren: was entsteht, wenn

Digitized by Google

auf zwei oder mehreren Sirenen im Einklange gleichzeitig der Ton angegeben wird? Man hört in diesem Falle gewöhnlich denselben Ton, wie von jeder einzeln, nur häufig stärker, es kann aber derselbe auch entweder verschwinden, oder zwar bleiben, aber von andern Tönen begleitet seyn, oder endlich ganz durch einen andern Ton ersetzt werden. Die nachfolgenden Beobachtungen liefern unter I, II und III Belege zu diesen drei Fällen.

I. Interferenz beim Anblasen der Sirene.

1) *Interferenz zweier Unisonptöne.* Man richte gegen eine Löcherreihe der Sirene zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her, senkrecht gegen die Scheibe, und zwar so, dafs wenn die eine sich vor einem Loche befindet, auch die andere sich einem (etwa dem nächsten) Loche gegenüber befindet. Bläst man mit *einer* dieser Röhren gegen die in Umdrehung befindliche Scheibe, so geben sie, jede einzeln, denselben Ton; bläst man aber mit beiden zugleich, so verschwindet der Ton, und man hört nur, oder fast nur, das Sausen, welches das Durchströmen der Luft verursacht, indem sich die beiderlei Luftstöfse, ihrer entgegengesetzten Richtung wegen, zwar nicht an dem Orte ihrer Entstehung, wohl aber bei ihrer Fortpflanzung und im Ohre des Beobachters gegenseitig aufheben. Sind die Röhren recht genau zu diesem Zwecke aufgestellt und die beiderlei Luftströme, aus *einer* Windlade durch Röhren gleicher Weite kommend, von gleicher Stärke, so ist der Erfolg dieses Versuches sehr auffallend. Stellt man dagegen die Röhren so auf, dafs ihre Stöfse nicht gleichzeitig, sondern alternirend erfolgen, so hört man den ursprünglichen Ton, und zwar verstärkt. Man kann den Versuch auch so anstellen, dafs man auf einer Scheibe concentrisch zwei Reihen Löcher von gleicher Zahl anbringt, und dann die eine von der einen, die andere von der andern Seite anbläst; treffen die beiden entgegengesetzten Stöfse ge-

Digitized by Google

nau zusammen, so heben sich die beiden Töne auf; alterniren jene, so verstärken sich diese. Man hat in diesem Falle zwei Sirenen, welche, bei dem vollkommenen Isochronismus ihrer Impulse, die beiden Zustände der Aufhebung und Verstärkung getrennt zu beobachten und dauernd festzuhalten gestatten, welche beim unvollkommenen Einklang zweier Töne mit einander abwechseln müssen, und die bekannten Schwebungen zu erzeugen scheinen.

2) *Aufhebung eines Tons durch seine tiefere Octave.* Wenn man auf eine Scheibe concentrisch zwei Löcherreihen setzt, von denen die eine doppelt so viel Löcher hat, als die andere, so giebt sie die Octave von dem Tone der letzteren, und man hört, wenn beide gleichzeitig angeblasen werden, in der Regel auch beide Töne zugleich. Nur wenn das Anblasen von den beiden entgegengesetzten Seiten her, und zwar so erfolgt, dafs jeder Luftstofs des tieferen Tones mit einem des höheren genau zusammentrifft, verschwindet der höhere Ton und man hört den tieferen allein. In diesem Falle heben sich nämlich die sämmtlichen Impulse des tieferen gegen die abwechselnden Impulse des höheren auf, und es bleibt nur die andere Hälfte von denen des letzteren übrig, welche nun natürlich die tiefere Octave giebt. Es versteht sich, dafs diefs nur dann stattfindet, wenn die Impulse in der angegebenen Weise zusammentreffen, und es kommen sogleich wieder beide Töne zum Vorschein, wenn man eine von beiden Röhren gegen einen andern Punkt der dazu gehörenden Löcherreihe richtet. Man kann auf diese Weise leicht, wenn man eine der beiden Röhren abwechselnd in zwei verschiedene Stellungen bringt, den einfachen (tieferen) Ton mit dem Zusammenklingen beider abwechseln lassen, und dadurch das Verschwinden des höheren sehr auffallend machen.

Obgleich diese beiden Versuche nichts enthalten, was nicht vorhergesehen werden konnte, so schien es doch

Digitized by Google

zur Vervollständigung des Folgenden angemessen ihnen hier eine Stelle zu geben.

II. Erscheinungen bei gestörtem Isochronismus der Impulse.

Ich habe in diesen Annalen, Bd. LI S. 15 gelegentlich die Bemerkung mitgetheilt, dafs eine Reihe schnell auf einander folgender Impulse, welche nicht isochronisch zum Ohre gelangen, sondern so, dafs die Zwischenzeit zwischen je zweien abwechselnd t und t' beträgt, einen Ton geben, als ob die Zwischenzeit $t+t'$ wäre. In der That ist es dieser Ton, den man unter solchen Umständen jederzeit hört. Ich mufs jedoch zur Vervollständigung dieses Satzes hinzufügen, dafs man aufserdem auch noch einen andern, höheren Ton wahrnehmen kann. Wenn nämlich erstens t und t' nicht zu sehr verschieden von einander sind, so hört man zugleich einen Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'}{2}$, also die höhere Octave des ersteren. Man beobachtet diefs sehr leicht, wenn man der Sirene ein System von Löchern mit abwechselnd gröfseren und kleineren Zwischenräumen giebt, wie das nachstehende

$$\dot{a}\ \dot{b} \qquad \dot{a}'\ \dot{b}' \qquad \dot{a}''\ \dot{b}'' \qquad \dot{a}'''\ \dot{b}'''$$

und dann mit einer Röhre bläst oder mit einem Kartenblatte anschlägt, indem durch die Längen ab, $a'b'$ etc. einerseits und ba', $b'a''$ etc. andererseits die Zeiten t und t' bestimmt werden [1]). Man hört in diesem Falle 1) einen Ton von der Höhe, als ob nur die eine Hälfte der Löcher, z. B. die Löcher a, a', a'' etc., vorhanden

1) Man erreicht dasselbe auch, wenn man eine Reihe von Löchern gleichen Abstandes gleichzeitig und von *einer* Seite her mit zwei Röhren anbläst, deren Abstand von einander kein Vielfaches von dem halben Abstande der Löcher ist, oder endlich durch gleichseitiges Anblasen zweier solcher Reihen von gleicher Löcherzahl.

Digitized by Google

wären, und 2) wenn die Räume ab und ba' nicht sehr ungleich sind, auch den Ton, als ob die Löcher b, b', b'' etc. auf der Mitte zwischen a, a', a'' etc. ständen. Je geringer der Unterschied der beiderlei Abstände ab und ba' ist, desto deutlicher wird der letztere und desto schwächer der erstere. Man sieht dieſs aus folgenden Beobachtungen.

Ich hatte auf eine Scheibe 60 Löcher gesetzt, deren Abstände abwechselnd 5° und 7° betrugen [1]) und an dieser denselben Ton wahrgenommen, wie auf einer andern Reihe derselben Scheibe, welche 30 Löcher, sämmtlich in Abständen von je 12° enthielt. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs schien es mir, daſs der erstere Ton sich von dem letzteren durch eine schwache Beimischung seiner höheren Octave unterschied, was besonders merklich wurde, wenn man beide Reihen unmittelbar nach einander anblies.

Um dieſs deutlicher wahrzunehmen setzte ich auf eine Scheibe vier Löcherreihen, nämlich 1) 18 Löcher in Abständen von je 20°; 2) 36 Löcher in Abständen von je 10°; 3) 36 Löcher, deren Abstände abwechselnd $9\frac{1}{2}$ und $10\frac{1}{2}$ Grad betrugen, und 4) 36 Löcher abwechselnd 9° und 11° von einander entfernt. Es gab also die zweite Reihe die Octave von dem Tone der ersten; die dritte Reihe aber, so wie die vierte, gab diese beiden Töne zugleich, wobei auf der dritten der höhere, auf der vierten der tiefere mehr hervortrat. Bekanntlich klingen leicht zwei genau um eine Octave verschiedene Töne zusammen fast wie *ein* Ton; allein hier wird das gleichzeitige Vorhandenseyn beider Töne auf jeder der zwei letzten Reihen sogleich sehr auffallend durch den Contrast, wenn man sie einerseits mit dem einfachen tieferen Tone der ersten, und andererseits mit dem höheren der zweiten Reihe vergleicht.

1) Die Abstände sind immer vom Mittelpunkte eines Lochs bis zu dem des nächsten gerechnet.

Digitized by Google

Eben so giebt eine Reihe von Stöfsen, deren Zwischenzeiten abwechselnd t, t', t'', t, t', t'' etc. sind, sowohl den Ton von der Schwingungsdauer $t+t'+t''$, als auch, wenn die drei Zwischenräume nicht zu ungleich sind, den Ton von der Schwingungsdauer $\frac{t+t'+t''}{3}$.

Eine Scheibe mit 36 Löchern, deren Abstände $9\frac{1}{2}$, 10, $10\frac{1}{2}$, $9\frac{1}{2}$, 10, $10\frac{1}{2}$ etc. Grade betrugen, liefs beim Anblasen oder Anschlagen zwei Töne erkennen; der höhere hatte dieselbe Höhe, als ob die Löcherabstände sämmtlich 10^{0} betrügen, der andere schwächere war um eine Duodecime tiefer, also von einer drei Mal gröfseren Schwingungsdauer. Eine andere Reihe, wo die Abstände der Löcher 9, 10, 11, 9, 10, 11 etc. Grad betrugen, gab dieselben beiden Töne, aber den tieferen stärker als den höheren.

Läfst man die Abstände zwischen den Löchern in unregelmäfsiger Folge wechseln, doch so, dafs sie sich nicht zu sehr von einem Mittelwerthe entfernen, so hört man nur *einen*, mehr oder weniger unvollkommenen Ton, dessen Höhe jenem Mittelwerthe entspricht.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs das Gehörorgan einerseits die Fähigkeit besitzt, ein System von Impulsen, wie die hier beschriebenen (mit Ausnahme des letzten, unregelmäfsigen), in zwei oder drei Systeme von isochronen Impulsen zu zerlegen, z. B. das System a, b, a', b', a'', b'' etc. der obigen Figur in die Systeme a, a', a'' etc. und b, b', b'' etc.; dafs es aber andererseits auch durch einen nur einigermafsen angenäherten Isochronismus den Eindruck einer bestimmten Tonhöhe empfängt, wie von vollkommenem Isochronismus. Die Gränzen, bis zu welchen man sich vom Isochronismus entfernen kann, sind weiter, als man vielleicht erwarten möchte, indem z. B. bei dem Verhältnifs 9 : 11 und selbst 5 : 7 noch der dem Mittelwerthe entsprechende Ton gehört wurde, da doch bei ganz regelmäfsi-

Digitized by Google

gen Schwingungen das Verhältnifs der Schwingungsdauer 9 : 11 mehr als eine kleine Terz und 5 : 7 fast eine halbe Octave beträgt.

Bei den vorhergehenden Versuchen konnte ich aufser den beiden bezeichneten Tönen keinen weiteren wahrnehmen, und z. B. bei abwechselnder Schwingungsdauer t und t' nur die Töne von der Schwingungsdauer $t+t'$ und $\frac{t+t'}{2}$ erkennen. Da aber nach einem älteren interessanten Versuche von Savart schon zwei aufeinanderfolgende Impulse einen Ton erkennen lassen, dessen Höhe von der Zwischenzeit der beiden Impulse abhängt, so war es auffallend, dafs man nicht zugleich die Töne von der Schwingungsdauer t oder t' hörte. In der That wird wenigstens der höhere von beiden bemerkbar, wenn man t und t' ungleicher nimmt, als bei den vorhergehenden Versuchen, während alsdann natürlich der Ton $\frac{t+t'}{2}$ verschwindet. Recht deutlich hatte ich indefs jenen der Schwingungsdauer t entsprechenden Ton nur dann, wenn t' ein Vielfaches von t war. Auf einer Scheibe, wo die Löcherabstände abwechselnd 10° und 20° betrugen, hatte ich aufser dem Tone, wie von 30° Abstand ($t+t'$), auch den Ton wie von lauter 10° auseinanderstehenden Löchern. Eben so hatte ich, da ich die Abstände abwechselnd 3° und 9° machte, die den Entfernungen 12° und 3° entsprechenden Töne, und da jene 4° und 16° betrugen, die der 20 und 4 zukommenden Töne.

Wenn t' zwar gröfser als t, aber nicht ein Vielfaches von t war, so schien mir, neben dem Tone $t+t'$, theils ebenfalls der der Schwingungsdauer t entsprechende Ton vorhanden zu seyn, theils auch wohl ein noch höherer, dem gemeinsamen Maafse von t und t' entsprechender Ton schwach mitzuklingen. Doch haben mir die Resultate meiner Beobachtungen hierüber noch einigen Zweifel gelassen.

Digitized by Google

Wurden die Zwischenzeiten der Impulse abwechselnd t, t, t', t, t, t' etc. gemacht, so wurde jederzeit der Ton von der Schwingungsdauer t gehört, t mochte kleiner oder gröfser seyn, als t'.

III. Dürfen die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von verschiedenen Punkten ausgehen?

Savart hat kurze Zeit, ehe ein zu früher Tod seiner ausgezeichneten Thätigkeit ein Ziel gesetzt hat, einige ältere Beobachtungen bekannt gemacht, aus welchen er folgenden Schlufs zieht: die Höhe eines Tones hängt nicht nur ab von der Anzahl isochroner Impulse, welche in einer gegebenen Zeit zu unserem Gehörorgane gelangen, sondern es dürfen auch die Wellen nicht abwechselnd von zwei oder mehreren verschiedenen Punkten ausgehen. (S. dies. Annal. Bd. LI S. 355.) Ich werde jedoch zeigen, dafs ein Theil der Versuche, welche diesem neuen Lehratze zum Grunde liegen, mit einem entschieden entgegengesetzten Erfolge angestellt werden kann, und der übrige Theil einer andern Auslegung fähig ist.

Savart setzte nämlich 1) zwei Räder mit einer gleichen Anzahl von Zähnen auf eine gemeinsame Axe, und zwar so, dafs die Zähne des einen den Zahnlücken des andern entsprachen, und hielt während ihrer Umdrehung ein Kartenblatt gegen beide; obgleich hier die Zahl der Impulse offenbar verdoppelt wird, so fand er doch den Ton nicht eine Octave höher, sondern von derselben Höhe, wie wenn eines allein tönte; dieſs fand selbst dann statt, wenn beide Räder einander bis zur Berührung genähert waren, und Savart glaubt den Grund davon in keinem andern Umstande suchen zu können, als darin, dafs die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten ausgehen. Er blies 2) von der Seite her gegen die Zähne des Rades aus zwei Oeffnungen, die um den halben Abstand der Zähne von einander entfernt

Digitized by Google

waren; auch hier entstand durch diese Verdopplung der Luftstöfse nicht die Octave, sondern die Höhe des Tones war dieselbe, wie wenn man das Rad mittelst einer Karte ansprechen liefs, was Savart eben jener Ursache zuschreibt.

Ich mufs vermuthen, dafs der Apparat, dessen sich dieser ausgezeichnete Physiker bei diesen Versuchen bediente, nicht geeignet war, für den vorliegenden Zweck die erforderliche Genauigkeit zu geben, da ich an meiner Sirene ein ganz anderes Resultat erhalten habe. Ich habe den Versuch ebenfalls mehrfach abgeändert, immer mit gleichem, jenem Satze Savart's widersprechenden Erfolge.

1) Ich nahm eine Scheibe, auf welcher sich nur zwölf Löcher in Abständen von 30° befinden, und blies dieselbe mit zwei Röhren an, welche 15° von einander entfernt waren [1]); es entstand sogleich die Octave des Tones, welchen jede Röhre einzeln gab, so deutlich, dafs darüber nicht der mindeste Zweifel bleiben konnte. Man hört zwar gewöhnlich auch den tieferen Ton schwach mitklingen, wie diefs nach den unter II. angeführten Versuchen der Fall seyn mufs, wenn der Abstand der Röhren von einander nicht genau dem halben Abstande der Löcher gleich ist, oder auch wenn die beiden Luftstöfse nicht ganz gleiche Stärke haben; allein derselbe verschwindet um so mehr, je genauer man in diesen Beziehungen den Versuch macht. Das Resultat ist übrigens selbst bei einer mäfsigen Genauigkeit nicht zweifelhaft durch den Contrast, welcher bemerkt wird, wenn man abwechselnd mit einer und mit beiden Röhren bläst. — Da dieser Versuch mit dem zweiten von Savart wesentlich ganz identisch ist, so mag die Verschiedenheit des Erfolgs wohl hauptsächlich daher kommen, dafs

1) Die Röhren waren von einer und derselben Seite her gegen die Scheibe gerichtet, wie diefs im Folgenden immer, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich bemerkt ist, vorausgesetzt werden wird.

Digitized by Google

es bei dem geringen Abstande der Zähne an Savart's Rädern mehr Schwierigkeit haben mufs, den Abstand der beiden Löcher dem halben Abstande der Zähne in hinreichender Genauigkeit gleich zu machen; auch wird die Beobachtung durch den Umstand erschwert, dafs die Zähne nicht breiter sind, als ihre Abstände; dennoch würde wahrscheinlich die höhere Octave von Savart nicht ganz unbemerkt geblieben seyn, wenn er den Ton von den zwei Oeffnungen mit dem von *einer* solchen Oeffnung, statt mit dem von einem Kartenblatte verglichen hätte. — Der Erfolg, wie ich ihn hatte, ist nicht nothwendig an jene grofsen Zwischenräume zwischen den Löchern geknüpft, sondern wird nur hier am leichtesten und vollkommensten erlangt; ich habe selbst auf einer Scheibe von 120 Löchern, deren Zwischenräume ihrem Durchmesser ziemlich gleich sind, beim Anblasen mit zwei dünnen Luftstrahlen durch einiges Probiren die Octave noch hinreichend kenntlich erhalten; nur wird in diesem Falle der Ton aus leicht begreiflichen Gründen schwach.

2) Ganz mit demselben Erfolge habe ich auch die Zahl der Impulse drei Mal gröfser gemacht, indem ich die zuvor erwähnte Scheibe von zwölf Löchern mit drei Röhren anblies, welche 10° von einander abstanden. Der Ton war richtig die Duodecime von demjenigen, welcher beim Blasen mit *einer* Röhre entstand.

3) Noch leichter ist die Ausführung des Versuchs in folgender Weise. Ich setzte auf eine Scheibe zwei concentrische Löcherreihen in 4 und 5 Zoll Abstand vom Mittelpunkt, jede mit 36 Löchern, so dafs die Abstände der Löcher 10° betragen; dieselben stehen alternirend, so dafs die zu der einen Reihe gehörenden Halbmesser genau in der Mitte zwischen denen der andern liegen. Bläst man nun gegen beide Reihen mit zwei Röhren, deren Mündungen auf einem und demselben Radius liegen, so alterniren die Luftstöfse von der einen Röhre

Digitized by Google

genau mit denen von der andern, und der Ton ist die Octave dessen, welchen *eine* Röhre allein giebt. Obgleich auch hier die Impulse abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Röhrenmündungen ausgehen, so ist doch die Octave so rein, dafs zwischen ihr und dem Tone einer einzelnen Reihe von doppelter Löcherzahl kaum der leiseste Unterschied zu bemerken ist, wenn man diese beiden Töne auf einer und derselben Scheibe erzeugt, und zum Vergleiche unmittelbar mit einander abwechseln läfst.

4) In ähnlicher Weise habe ich mit drei concentrischen Löcherreihen und drei dazu gehörenden Röhren die Zahl der Luftstöfse drei Mal gröfser gemacht, und ebenfalls die Duodecime erhalten.

5) An den beiden letzten Scheiben konnte ich auch den Versuch so anstellen, dafs er mit dem ersten Savart'schen Versuche im Wesentlichen übereinstimmt, indem ich nämlich die Löcher, statt mit Röhren anzublasen, mit spitzen Kartenblättern anschlug. Ich schnitt an einem Kartenblatt zwei Spitzen, welche gegen die beiden Löcherreihen der unter 3. erwähnten Scheibe so gehalten wurden, dafs sie alternirend in die Löcher einschlugen; auch hier war der Ton um eine Octave höher, als wenn nur *eine* Spitze gegen die eine Reihe gehalten wurde. Eben so erhielt ich mit drei Spitzen an der unter 4. genannten Scheibe die Duodecime. — Dafs Savart bei dem so ähnlichen Versuche mit dem von zwei Zahnrädern getroffenen Kartenblatt keinen gleichen Erfolg hatte, weifs ich mir nicht anders zu erklären, als dafs an seinem Apparate der erforderliche Isochronismus der alternirenden Impulse nicht zu erreichen war; denn dieser wird gestört werden, nicht nur, wenn die Zähne des einen Rades nicht genau den Zahnlücken des andern entsprechen, sondern auch wenn das Kartenblatt dem einen Rade weiter ausweicht, als dem andern. Es ist zwar, wie man aus den unter II. beschriebenen Beob-

Digitized by Google

achtungen sieht, ein vollkommener Isochronismus nicht erforderlich; allein diese zeigen auch, dafs je unvollkommener derselbe stattfindet, desto mehr der tiefere Ton, welchen Savart allein hörte, hervortritt.

6) Der Abstand zwischen den Punkten, von welchen die Impulse ausgehen, war bei den vorhergehenden Versuchen $\frac{1}{2}$ bis reichlich 1 Zoll. Es kann aber derselbe beträchtlich gröfser gemacht werden, selbst wenn sich das Ohr nicht sehr entfernt von der Scheibe befindet. An der unter 3. genannten Scheibe stellte ich die zu den beiden Löcherreihen gehörenden Röhren, statt wie früher auf einem Radius, vielmehr an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten auf, beide, wie immer, von einer Seite her senkrecht gegen die Scheibe gerichtet. Der Abstand der beiden Punkte, von denen die abwechselnden Impulse ausgingen, war jetzt 9 Par. Zoll; dessen ungeachtet war auch hier die Octave sehr deutlich zu hören, nicht nur aus einiger Entfernung, sondern selbst, wenn das Ohr den beiden Röhrenmündungen bis auf kaum 6 Zoll — weniger liefs der Apparat nicht zu — genähert wurde, so dafs der Winkel, welchen die abwechselnden Schallstrahlen im Ohre mit einander bildeten, mehr als einen rechten betrug. Nur dürfen in diesem Falle die beiden Abstände des Ohrs von den Röhrenmündungen nicht zu ungleich seyn; denn wenn man dasselbe gerade vor eine der beiden Röhrenmündungen bringt, so vernimmt man die Impulse von dieser so überwiegend stark, dafs natürlich der tiefere Ton fast allein gehört werden mufs. — Eben so erhielt ich an der unter 4. erwähnten Scheibe die Duodecime, wenn ich die drei Röhren an drei Punkten aufstellte, welche um 100° und 200° von einander entfernt waren.

Es ist durch diese Versuche erwiesen, *dafs die zu einem Tone gehörenden Impulse abwechselnd von zwei oder drei* (und ohne Frage von mehreren) *verschiedenen Punkten ausgehen dürfen, wofern sie nur hinrei-*

Digitized by Google

chend isochronisch erfolgen; es dürfen sogar die Richtungen, in welchen die abwechselnden Erschütterungen sich zum Ohre fortpflanzen, einen beträchtlichen Winkel mit einander bilden. Diefs gilt wenigstens dann, wenn die Impulse selbst immer in gleicher (paralleler) Richtung erfolgen, wie diefs bei den vorhergehenden Versuchen stets der Fall war. Ich zweifle nicht, dafs Savart bei einer etwas abgeänderten Wiederholung seiner Versuche, die entgegengesetzte Behauptung zurückgenommen haben würde.

Es bleibt mir noch übrig, einige andere Erscheinungen zu besprechen, auf welche sich Savart zur Begründung jenes von mir bestrittenen Satzes beruft.

Es gehört dahin erstlich die Beobachtung von Cagniard-Latour an dem sogenannten musikalischen Hammer, welchen man in diesen Annalen, Bd. LI S. 561, beschrieben findet. Ein Stück Glasröhre erzeugt einen Ton, indem es abwechselnd gegen zwei metallene Pfeiler schlägt, zwischen denen es sehr rasch oscillirt. Die Höhe dieses Tones entspricht nicht der Gesammtzahl der Schläge, sondern der Hälfte derselben, was Savart dem Umstande zuschreibt, dafs die Schläge abwechselnd von zwei verschiedenen Punkten, nämlich von den beiden Pfeilern ausgehen. Allein hier tritt offenbar ein anderes Verhältnifs ein; denn da die beiden Pfeiler in entgegengesetzter Richtung von der Glasröhre getroffen werden, so müssen auch die dadurch erregten Impulse von entgegengesetzter Richtung seyn, und verhalten sich also wie positive und negative Schwingung, so dafs je zwei solche Schläge erst eine ganze Schwingung ausmachen und eine ganze Welle geben. — Es läfst sich diese Wirkung entgegengesetzter Impulse auch an der Sirene nachweisen. Bläst man nämlich eine Löcherreihe, oder zwei concentrische Reihen von gleicher Löcherzahl gleichzeitig mit zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her so an, wie bei den unter I. beschriebenen Versu-

Digitized by Google

chen, so behält man dieselbe Tonhöhe, wie von *einer* Röhre, und es wird die Octave auch dann nicht gehört, wenn die beiden Röhren so gestellt werden, dafs die entgegengesetzten Luftstöfse genau isochronisch alterniren.

Vermuthlich hat es eine ähnliche Bewandtnifs mit einem andern, von Savart angestellten Versuche. Dieser fügte nämlich an der bekannten Stabvorrichtung zu der horizontalen Spalte eine zweite verticale hinzu, wodurch die Zahl der Schläge verdoppelt wurde, ohne dafs jedoch der Ton auf die Octave stieg. Auch hier haben die beiderlei Stöfse nicht gleiche Richtung; denn die Luft strömt durch die horizontale Spalte in senkrechter, durch die verticale in wagerechter Richtung. Man hat also in diesem Falle zwei Systeme von Impulsen, bei denen nicht nur der Ort des Ursprungs, sondern auch die Richtung der Schwingungen verschieden ist, und wenn gleich die letztere nicht, wie beim musikalischen Hammer, entgegengesetzt, sondern nur gegen einander senkrecht sind, so liegt doch wahrscheinlich hierin der Grund, warum sie sich nicht zu dem gemeinsamen Eindrucke *eines* höheren Tones vermischen, sondern wie zwei Unisono-Töne wahrgenommen werden. Man weifs durch eine ausführliche Untersuchung von Savart, dafs, wenigstens auf geringe Entfernungen, die Schwingungen des den Schall fortpflanzenden Mittels denen des tönenden Körpers parallel sind; man mufs also zwischen der Richtung der Fortpflanzung (des Schallstrahls) und der der Schwingung wohl unterscheiden. Dafs die zu einem Tone gehörenden Schallstrahlen abwechselnd in zwei beträchtlich verschiedenen Richtungen zum Ohre gelangen dürfen, ist im Vorhergehenden gezeigt worden; mit der Richtung der Schwingungen scheint es nach dem eben erwähnten Versuche nicht ganz derselbe Fall zu seyn. Ich habe diefs an meiner Sirene nicht genauer prüfen können, doch habe ich die höhere Octave noch deutlich gehört, als ich die beiden Röhren, mit welchen die alternirenden Luftstöfse

Digitized by Google

auf einer Löcherreihe erzeugt wurden, von beiden Seiten her so gegen die Scheibe neigte, dafs die Richtungen der beiden Luftströme einen Winkel von 60° mit einander bildeten. — Von einer so regelmäfsigen Abwechselung der Impulse nach zwei gegen einander senkrechten Richtungen, wie bei dem letzten Savart'schen Versuche, würde ich vermuthet haben, dafs sie beide Töne, die tiefere und die höhere Octave, zugleich geben würde [1]); da man aber gerade in solchem Falle sehr leicht einen von beiden Tönen überhört, so würde sich darüber am besten entscheiden lassen, wenn man die Einrichtung träfe, den Ton von *einer* Spalte mit dem von zweien unmittelbar abwechseln zu lassen.

Noch weniger kann der von Savart aufgestellte Satz

1) Es soll damit nicht gesagt seyn, dafs die Richtung der zu einem Tone gehörenden Schwingungen constant seyn müsse, im Gegentheil kann dieselbe sehr bedeutend variiren, ohne dafs sie darum aufhören sich zu einem Tone zu vermischen, wie man aus folgendem Versuche sieht. Ich befestigte eine Zunge, welche nach Art der Mundharmonica angeblasen werden konnte, so an einer Drehbank, dafs die Zunge und die dazu gehörende Spalte der Axe parallel waren. Wurde dieselbe während der Umdrehung angeblasen, so erschien der Ton bei allen Umdrehungsgeschwindigkeiten unter dem Geräusche der Drehbank noch erkennbar. Nur mufs sich die Zunge nahe in der verlängerten Richtung der Umdrehungsaxe befinden; denn wenn sie zu weit seitwärts, ihr parallel steht, so verschwindet der Ton, wenn sie bei gröfserer Geschwindigkeit durch die Centrifugalkraft zu sehr aus ihrer Lage, besonders gegen die Spalte gedrückt wird. Der Ton der Zunge war das grofse *A*, also ungefähr 109 (ganze) Schwingungen in einer Secunde, und der Ton blieb, wenn sie gut centrirt war, noch erkennbar bei der gröfsten, an dem Apparate erreichbaren Geschwindigkeit, welche nicht unter 50 Umdrehungen in der Secunde betragen mochte. Man sieht hieraus, dafs von einer Schwingung bis zur nächsten die Richtung dieser Schwingungen sehr bedeutend variiren kann, ohne dafs die Bildung des Tones dadurch gestört würde, und dafs die Zunge sich in dieser Beziehung anders verhält, als eine Stimmgabel, deren Ton nach einer auffallenden Beobachtung der Hrn. Weber (Wellenlehre, S. 510) nicht gehört wird, sobald dieselbe um ihren Stiel schnell umgedreht wird.

Digitized by Google

Satz in ein Paar anderen Erscheinungen eine Stütze finden, an welche dieser Physiker am Schlusse seiner Abhandlung erinnert. Was nämlich die Ansicht betrifft, dafs die von den entgegengesetzt schwingenden Theilen einer Platte ausgehenden Wellen, sich darum nicht aufheben, weil sie aus verschiedenen Punkten kommen, so ist bereits von dem Herausgeber dieser Annalen, Bd. LI S. 560, daran erinnert worden, dafs in diesem Falle die Aufhebung wirklich beobachtet werden kann.

Wenn aber endlich Savart bemerkt, dafs zwei im Einklange stehende Töne nie die höhere Octave hervorbringen, da doch bei solchen oft eine Kreuzung der Wellen und eine Verdoppelung der Anzahl der zum Gehörorgan gelangenden Impulse entstehen müsse, so ist dagegen zu erinnern, dafs die Möglichkeit dieser Verdoppelung an gewisse Bedingungen der Wellenform geknüpft ist, Bedingungen, welche bei der Sirene, den Zahnrädern und in ähnlichen Fällen sehr vollständig erfüllt sind, aber bei den gewöhnlichen Arten der Tonerzeugung durch elastische Körper, die sich in stehender Schwingung befinden, viel weniger zu erwarten sind.

Es sind hier ein Paar Bemerkungen über den *Einklang* zu machen. Bleiben wir nämlich bei der gewöhnlichen Annahme stehen, dafs die Ablenkung eines schwingenden Lufttheilchens von seiner Gleichgewichtslage proportional ist $\sin\theta$, wenn θ die Zeit bezeichnet von dem Augenblicke an gerechnet, wo dasselbe durch die Mitte seiner Bahn geht, und die Dauer einer Schwingung $=2\pi$ gesetzt wird; alsdann überzeugt man sich leicht, dafs das aus zwei oder mehreren Wellenzügen resultirende Wellensystem keine andere Länge oder Schwingungsdauer haben kann, als seine Componenten. Denn bezeichnet a die Amplitude und τ die Zeit des Durchgangs eines Lufttheilchens durch die Mitte seiner Bahn für eine Welle, so wie a' und τ' dieselben Gröfsen für eine zweite Welle von derselben Länge, so ist die Schwingungsphase eines

Digitized by Google

von beiden Wellen gleichzeitig afficirten Lufttheilchens, zunächst für den Fall, dafs die beiden Schwingungsrichtungen in *eine* Linie zusammenfallen:

$$a \sin(\theta - \tau) + a' \sin(\theta - \tau'),$$

welcher Werth $= a'' \sin(\theta - \tau'')$ gesetzt werden kann, wo

$$a'' = \sqrt{a^2 + a'^2 + 2aa' \cos(\tau - \tau')}.$$

und:

$$\operatorname{tang} \tau'' = \frac{a \sin \tau + a' \sin \tau'}{a \cos \tau + a' \cos \tau'}.$$

Man sieht also, dafs in diesem Falle aus den beiden Wellen eine Resultante hervorgeht, welche nicht nur dieselbe Wellenlänge oder Schwingungsdauer, sondern auch dieselbe Wellenform hat, wie die beiden Componenten, nur mit veränderter Amplitude und Anfangszeit der Schwingung, daher dann auch dasselbe von dem Einklange mehrerer Töne gilt. Nimmt man aber an, dafs die beiden Schwingungsrichtungen — auf die Fortpflanzungsrichtungen kommt es nicht an — nicht in eine Linie zusammenfallen, so gilt dasselbe von den Projectionen der beiden Bewegungen auf eine beliebige, durch das Lufttheilchen gezogene Linie; es bleibt daher in diesem Falle zwar nicht dieselbe Wellenform, indem die resultirende Bewegung des Lufttheilchens im Allgemeinen krummlinig (elliptisch) wird, allein die Schwingungsdauer, d. h. die Zeit zwischen zwei Momenten gleicher Schwingungsphase (oder die zum einmaligen Durchlaufen jener krummen Bahn verwendete Zeit), bleibt dieselbe, wie bei den Componenten [1]). Es kann daher eine doppelte oder mehrfache Anzahl von Impulsen auf das Gehörorgan, und die Entstehung der Octave oder irgend eines andern Tones nicht erwartet werden, in allen den Fällen, wo die Wellen der beiden Töne von der bezeichneten Form sind. Zwar mufs man annehmen, dafs die Wellen auch bei der Tonerregung durch

1) Es verhält sich damit ganz ähnlich, wie mit der Zusammensetzung zweier linear polarisirten Lichtwellen, von welcher der Herausgeber dieser Annalen, Bd. XXIII S. 271, eine vollständigere Erörterung gegeben hat.

Digitized by Google

stehende Schwingung mehr oder weniger von dieser Form abweichen, weil die Verschiedenheiten des Klanges nicht wohl eine andere Ursache haben können; indefs, wenn auch solche Abweichungen zugegeben werden, so ist doch darum noch nicht erwiesen, dafs dieselben geeignet sind, die Verdoppelung der Impulse beim Einklange zu begünstigen. Vielmehr werden bei der Art der Tonerzeugung auf den meisten unserer Instrumente die beiden Hälften der Welle (die positiven und negativen Schwingungsphasen) einander mehr oder weniger symmetrisch seyn, und daher, wenn der Gangunterschied zweier im Einklange befindlichen Töne eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, statt der von Savart erwarteten Verdoppelung der Zahl der Impulse, wohl nur eine gegenseitige Schwächung dieser Töne bemerkt werden können. Dafs aber in der That die letztere auch bei zwei nicht auf *einer* Linie gehenden Wellenzügen eintritt, kann durch die bekannte Erscheinung der Stöfse oder Schwebungen als hinreichend erwiesen betrachtet werden.

Anders ist dagegen der Fall bei den Tönen der Sirene, der Zahnräder und dergleichen; denn hier hat man eine Reihe von Impulsen, die eine kürzere oder längere Dauer besitzen, und als positive Schwingung angesehen werden können, getrennt in der Regel durch Perioden der Ruhe, welche die Stelle der übrigen Welle, namentlich der negativen Schwingung, vertreten; hier kann daher zwischen zwei solche Impulse ein gleicher Impuls (oder auch mehrere) eingeschaltet werden, ohne dafs derselbe durch eine entgegengesetzte Wellenhälfte aufgehoben würde.

Die sämmtlichen von mir in dieser Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen, mit Ausnahme der Interferenz zweier Unisonotöne, können daher nur für Töne von dieser oder ähnlicher Beschaffenheit ihre Geltung behalten. Sie zeigen, dafs auch die Töne dieser Art, wenn

Digitized by Google

ihrer zwei oder mehrere von gleicher Höhe zusammenklingen, in der Regel den Eindruck des Einklangs bewahren, dafs aber dieser häufig von höheren Tönen begleitet ist, und sogar unter Umständen ganz durch solche ersetzt werden kann.

II. *Ueber die Volta'schen Ketten mit zwei einander berührenden Flüssigkeiten;* *von J. C. Poggendorff.*

(Aus dem Aprilstück der Monatsberichte der Academie.)

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung, mit deren Verfolg der Verfasser noch beschäftigt ist, gab zunächst die merkwürdige Anomalie des Eisens, dafs es, obwohl positiv gegen Kupfer, dennoch bei Combination mit Zink und verdünnten Säuren im Allgemeinen einen bei weitem stärkeren Strom liefert, als jenes Metall unter gleichen Umständen.

Bereits im vorigen Jahre theilte der Verfasser einige in Betreff dieser sonderbaren Erscheinung gemachte Erfahrungen mit [1]), und seitdem hat er noch mehrere derselben gesammelt, die, wenn sie auch den Gegenstand noch nicht erledigen, doch neues Licht über denselben verbreiten, und daher einer vorläufigen Anzeige nicht unwerth seyn dürften.

So hat er unter anderem gefunden, dafs die Ueberlegenheit des Eisens, als negatives Glied der Kette, über das Kupfer sich auch noch geltend macht, wenn man zwei durch thierische Blase oder ein poröses Thongefäfs getrennte Flüssigkeiten, z. B. Salzsäure oder eine Lösung von Zinkvitriol, Eisenvitriol, Kochsalz u. s. w. einerseits, und verdünnte Schwefelsäure andererseits anwendet, und

1) S. Annalen, Bd. L S. 255.

Digitized by Google

in erstere das Zink, in letztere das Eisen oder Kupfer taucht. Immer giebt das *Eisen* einen bedeutend stärkeren Strom als das *Kupfer*, obwohl keinen so starken als das *Platin*.

Die Combination *Zink-Eisen* ist nicht die einzige, welche eine solche Anomalie zeigt. Schon in seiner früheren Mittheilung hat der Verfasser ein Paar analoge Fälle angeführt, und ein noch auffallenderer hat sich ihm seitdem in der Combination *Kadmium-Eisen*, verglichen mit der von *Kupfer-Platin*, dargeboten. Verbindet man beide im entgegengesetzten Sinn zu Einem System, und zwar mit verdünnter Schwefelsäure als Flüssigkeit, so hat die letztere das Uebergewicht. Die elektromotorische Kraft von *Kupfer-Platin* ist demnach gröfser als die von *Kadmium-Eisen* [1]). Mifst man indessen die Stromstärken dieser beiden Combinationen, einzeln genommen, so findet man sie, für dieselbe Säure, beim *Kadmium-Eisen* über 400 Mal so stark als beim *Kupfer-Platin*. Letztere gab nämlich unter den Umständen des Versuchs an der Sinusbussole eine Ablenkung von 6 Minuten, erstere dagegen eine von 45 Grad.

Was die Ursache dieser Anomalie betrifft, so glaubte der Verfasser früher sie alleinig in einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes suchen zu müssen, und er führte einige rohe galvanische Messungen an, die diese Ansicht zu unterstützen schienen. Er zeigte nämlich, dafs der Strom der Zink-Eisen-Kette durch Einschaltung eines fremden Widerstandes bei weitem mehr geschwächt wird als der der Zink-Kupfer-Kette, und schlofs daraus, dafs der Uebergangswiderstand bei der ersteren Kette kleiner sey als bei letzterer.

1) Diese Combination ist auch in sofern merkwürdig, als sie den einfachsten Fall darbietet, wo das positive Metall weniger angegriffen wird als das negative. Kadmium und Eisen sind beide in verdünnter Schwefelsäure löslich, das Eisen aber ungleich stärker als das Kadmium.

Digitized by Google

Als eine Folge dieser Ansicht stellte er den Satz auf, dafs bei fortgesetzter Vergröfserung jenes eingeschalteten Widerstandes zuletzt ein Punkt eintreten müsse, wo der Strom der Zink-Kupfer-Kette nicht nur eben so stark, sondern sogar stärker seyn werde als der der Zink-Eisen-Kette.

Seitdem hat er Gelegenheit gehabt, die Richtigkeit dieser Voraussage zu bewähren. Er hat sich 5000 Fufs eines Kupferdrahts verschafft, so dünn als er sich noch überspinnen läfst. Derselbe leistet einen gleichen Widerstand wie ein Kupfdraht von der gewöhnlich zu Galvanometern angewandten Dicke von 0,5 Millimeter und etwa 125000 F. Länge. Schon wenn 2000 F. dieses dünnen Drahts (entsprechend 50000 Fufs vom gewöhnlichen Draht) successiv in beide Ketten eingeschaltet werden, hat der Strom vom *Zink-Kupfer* entschieden das Uebergewicht über den vom *Zink-Eisen*. Es betrug nämlich an der Sinusbussole die Ablenkung;

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht und einem anderen Multiplicator.
Zink-Kupfer	=6° 45′	15° 18′
Zink-Eisen	=4 1	68 10

so dafs also das Verhältnifs der Stromstärken seyn würde:

	Bei 50000 Fufs Draht.	Bei 5 Fufs Draht.
Zink-Kupfer	1678	284
Zink-Eisen	1000	1000.

Wahrscheinlich ist dieſs der erste beobachtete Fall einer so entschiedenen Umkehrung des Verhältnisses der Stromstärken zweier Ketten.

Trotz dieser so auffallenden Bestätigung des aus obiger Ansicht gezogenen Schlusses hat der Verfasser dennoch bei weiterer Untersuchung gefunden, dafs die Ansicht selbst nur zum Theil begründet ist.

Als er nämlich, so weit es bei den veränderlichen

Digitized by Google

Strömen von Ketten mit *Einer* Flüssigkeit möglich ist, die elektromotorische Kraft und den Widerstand beider Combinationen nach dem bekannten, von Ohm angegebenen, Verfahren mittelst der Sinusbussole zu bestimmen suchte, fand er zwar den *Widerstand* in der *Zink-Eisen-Kette* merklich kleiner als in einer ganz gleichen *Zink-Kupfer-Kette*, wie er es vorausgesetzt hatte; allein die *elektromotorische Kraft* ergab sich ihm zu seiner nicht geringen Verwunderung bei ersterer beständig gröfser als bei letzterer. So erhielt er bei einer Messung für:

	Zink-Eisen.	Zink-Kupfer.
die elektromotorische Kraft	21,51	11,86 [1])
den Widerstand	14,85	26,27.

Die Werthe dieser Gröfsen waren, je nach der Beschaffenheit der Platten und dem Zustande der Ketten, von einer Messung zur anderen nicht unbedeutend verschieden; allein in der Hauptsache behielten sie immer dieselbe Beziehung zu einander, d. h. Widerstand und elektromotorische Kraft zeigten in beiden Ketten stets ein umgekehrtes Verhältnifs. Diese unerwartete Thatsache dürfte wohl nicht anders zu erklären seyn, als durch die Annahme, dafs hier die sogenannte Polarisation eine bedeutende Rolle spiele, dafs sie beim Zink-Kupfer stärker sey als beim Zink-Eisen und demgemäfs die elektromotorische Kraft der ersteren Kette mehr schwäche als die der letzteren.

In dieser Ansicht suchte der Verfasser nun nach Mitteln, sich eine Kenntnifs von der ursprünglichen, ungeschwächten elektromotorischen Kraft beider Ketten zu verschaffen, um darnach die durch die Polarisation bewirkte Schwächung beurtheilen zu können.

Der sicherste Weg dazu schien ihm, und scheint ihm noch jetzt der zu seyn: den Strom einer solchen

1) Diese Zahlen beziehen sich auf eine andere Einheit als die weiterhin folgenden; sie können demnach nicht mit ihnen verglichen werden.

Digitized by Google

Kette gar nicht zur Wirksamkeit kommen zu lassen, ihn nämlich durch einen magneto-elektrischen Strom genau zu compensiren, und dann die elektromotorische Kraft des letzteren zu messen. Die Ausführung dieser Idee setzt indefs voraus, dafs man einen magneto-elektrischen Strom von constanter und beliebig abzuändernder Stärke habe, und ein solcher Strom, wie man ihn nur durch einen um seine Axe rotirenden Magnetstab hervorzubringen vermag, stand dem Verfasser nicht zu Gebote.

Er versuchte nun verschiedene andere Mittel, zunächst das in der Idee so hübsche Verfahren, wo man zwei Ketten einmal in gleichem und das andere Mal in entgegengesetztem Sinne mit einander verbindet, die Stromstärken in beiden Fällen mifst, und aus ihrer Summe und Differenz die elektromotorischen Kräfte beider Ketten berechnet. Bei den so wandelbaren Strömen der Ketten mit *Einer* Flüssigkeit hat er indefs diefs Verfahren ganz untauglich gefunden; es lieferte ihm (wenigstens wenn diese Ströme nicht durch Einschaltung grofser Widerstände sehr geschwächt waren) nicht blofs abweichende, sondern ganz widersprechende Resultate. So erhielt er, wenn $Z'-Z$, $Z'-E$, $Z'-K$, respective die elektromotorischen Kräfte von Zink, Eisen, Kupfer in Bezug auf amalgamirtes Zink bezeichnen, für die Verhältnisse dieser Kräfte folgende Werthe:

$$\frac{Z'-Z}{Z'-E}=0{,}17\,;\quad \frac{Z'-Z}{Z'-K}=0{,}20\,;\quad \frac{Z'-K}{Z'-E}=1{,}12.$$

Werthe, die offenbar ganz unrichtig sind, da der zweite kleiner als der erste seyn, und bei Division in denselben den dritten liefern müfste, was beides, wie man sieht, nicht der Fall ist.

Hierauf bemühte er sich, die oben angedeutete Compensation auf galvanischem Wege zu Stande zu bringen, so weit es geht, indem er eine gewisse Anzahl einfacher *Zink-Kupfer*-Ketten mit so viel einfachen *Zink-Eisen*-Ketten in entgegengesetzter Richtung verband, das Gleich-

Digitized by Google

gewicht eintreten mufste. Wenn die elektromotorischen Kräfte zweier Ketten in einem rationalen Verhältnifs zu einander stehen, so mufs offenbar auf diese Weise ein strenges Gleichgewicht herzustellen seyn, im entgegengesetzten Fall wenigstens ein angenähertes. Der Verfasser fand nun, dafs in verdünnter Schwefelsäure

$$9E<6K \quad \text{und} \quad 10E>6K$$

die elektromotorische Kraft vom *Zink-Eisen* also zwischen $\frac{6}{9}$ und $\frac{6}{10}$ von der Zink-Kupfer-Kette liege

Auf diese Weise lassen sich für das gesuchte Verhältnifs wenigstens Gränzwerthe feststellen, die, wenn man recht sorgfältig verfährt, vom Einflufs der Polarisation vielleicht ziemlich frei sind. Allein das Verfahren ist mühsam, da man nur nach mehrmaligem Herumtappen zum Resultat gelangt, und dieses ist schwerlich genau, da es voraussetzt, dafs alle dabei angewandten Ketten beider Art in völlig gleichem Zustand befindlich seyen, was doch selten oder nie der Fall seyn dürfte.

Endlich benutzte der Verfasser noch das von Fechner empfohlene Verfahren der Einschaltung eines sehr grofsen Widerstandes[1]). Wenn man successiv in zwei verschiedenen Ketten einen sehr grofsen Widerstand einschaltet, so ist klar, dafs alle Unterschiede, die bei ihnen aus einer Verschiedenheit des Uebergangswiderstandes entspringen können, aufgehoben werden müssen, und dafs man dann in dem beobachteten Verhältnisse der Stromstärken unmittelbar das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte haben wird, sobald keine anderen Ursachen störend einwirken.

Demgemäfs schaltete er die 5000 Fufs des dünnen Drahts successiv in die Zink-Eisen- und die Zink-Kupfer-Kette und beobachtete für beide Fälle die Ablenkung der Magnetnadel. Auf diese Weise erhielt er denn auch ein Verhältnifs, dafs sich dem oben angegebenen ziemlich näherte; allein dennoch hatte er Ursache, der

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 232.

Digitized by Google

Richtigeit desselben nicht ganz zu trauen; denn wenn er 1000 des Drahts successiv aus beiden Ketten fortliefs, so erhielt er, trotz des aufserordentlichen Widerstandes, der noch darin blieb, ein merklich anderes Verhältnifs. — Er will indefs nicht bestreiten, dafs diefs in der Anwendung so bequeme Verfahren, bei noch gröfserer Länge des Drahts, auch zuverlässigere Resultate geben könne.

Nach allen diesen Erfahrungen wandte sich der Verfasser nun zu den Ketten mit zwei Flüssigkeiten, in der Hoffnung, hier eine befriedigende Lösung des Problems zu finden. Er ist dadurch zu einer sehr ausgedehnten Arbeit über Ketten dieser Art veranlafst worden, aus welcher er für jetzt nur einige Resultate hervorheben will.

Das Problem, für eine bestimmte Flüssigkeit, die elektromotorischen Kräfte des Eisens und Kupfers in Bezug auf die des Zinks zu finden, schien ihm, müsse gelöst werden können, wenn man successiv das Zink, das Eisen und das Kupfer als positives Glied einer Kette anwende, deren negatives aus Platin bestehe, welches sich, wie in der Grove'schen Säule, in starker Salpetersäure befinde, während die gegebene Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, das positive Metall aufnehme. Auf diese Weise würde man zunächst die elektromotorischen Kräfte von Zink-Platin, Eisen-Platin und Kupfer-Platin erhalten, vermehrt oder vermindert um das, was vielleicht der Contact der zweierlei Säuren hervorbringt. Die zweite und dritte dieser Kräfte, abgezogen von der ersten, gäbe rein die elektromotorischen Kräfte von Zink-Eisen und Zink-Kupfer in verdünnter Schwefelsäure, von denen dann nur die letztere Kraft in die erstere dividirt zu werden brauchte, um das gesuchte Verhältnifs zu bekommen.

Dieser Idee gemäfs setzte er aus verdünnter Schwefelsäure (1 Th. concentrirter und 12 Th. Wasser) und chemisch reiner Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, die durch ein poröses Thongefäfs geschieden waren, Ket-

Digitized by Google

ten mit den genannten Metallen zusammen und bestimmte die elektromotorischen Kräfte derselben auf die bekannte Weise mit Hülfe der von ihm verbesserten Sinusbussole.

Er erwartete die Kraft von *Zink-Platin* gröfser zu finden, als die vom *Eisen-Platin*, und diese wiederum gröfser, als die vom *Kupfer-Platin*. Zu seinem nicht geringen Erstaunen fand er aber die Kraft von *Kupfer-Platin* etwas gröfser, als die vom *Zink-Platin*, und beide sehr bedeutend gröfser, als die vom *Eisen Platin*. Er erhielt nämlich für diese Kräfte, denen die Stromstärken beiläufig proportional gingen, folgende Zahlen:

Zink-Platin;	Eisen-Platin;	Kupfer-Platin.
9,9	1,5	10,3.

Der Verfasser kann nicht läugnen, dafs diese Resultate, bei denen er sich keines Beobachtungsfehlers bewufst war, seinen Glauben an die Contacttheorie in den ersten Tagen höchst schwankend machten.

Der Nerv, das Fundament der ganzen Contacttheorie, liegt in der Voraussetzung einer Proportionalität der elektromotorischen Kräfte mit den Spannungs-Unterschieden, wie man sie mittelst des Elektrometers beim blofsen Contact der Metalle beobachtet. Wenn diese Proportionalität nicht besteht oder sich für die Abweichungen von derselben keine genügenden Gründe angeben lassen, dann mufs offenbar die Contacttheorie verlassen und für die Ursache der Volta'schen Elektricität eine andere Ursache aufgesucht werden.

Glücklicherweise haben seine ferneren Untersuchungen ihm gelehrt, dafs diefs bis jetzt noch nicht nöthig ist, und jene Resultate, durch welche übrigens die chemische Theorie auch nicht im entferntesten unterstützt wird, in einer Erscheinung ihren Grund haben, die eben so unerwartet als merkwürdig ist.

Jene geringen Werthe der elektromorischen Kräfte vom Zink-Platin und Eisen-Platin ergaben sich, wie er-

Digitized by Google

wähnt, mit einer Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht, also von mäfsiger Stärke, einer Säure, die namentlich frei war von Salzsäure und von Salpetergas. Bei einer Wiederholung des Versuchs mit *Zink-Platin* und derselben Säure wurde ganz das nämliche Resultat erhalten wie zuvor. Die Stromstärke war beträchtlich geringer als die, welche früher unter anscheinend gleichen Umständen beim *Kupfer-Platin* beobachtet wurde. Die Nadel der Sinusbussole wich 25° 20′ ab, und änderte diesen ihren Stand während fast einer Viertelstunde so wenig, dafs der Verf. schon im Begriff war, eine Messung der elektromotorischen Kraft vorzunehmen, als plötzlich, ohne dafs irgend etwas an der Kette geändert wurde, die Stromstärke in dem Maafse wuchs, dafs der Limbus des Instrumentes bis 84° 37′ gedreht werden mufste, um die Nadel wieder den Drahtwindungen parallel zu machen. Diese plötzliche Steigerung der Stromstärke war von einer Aenderung in dem chemischen Procefs der Kette begleitet. Bis dahin wurden nämlich an der Platinplatte entweder Wasser oder Wasser und Salpetersäure zugleich zersetzt; denn es entwickelte sich, in solcher Fülle, dafs die Flüssigkeit ganz getrübt wurde, ein Gas, das entweder Wasserstoff oder ein Gemenge von diesem und Stickstoffoxydul war. Nach jenem Anwuchs der Stromstärke entwich dagegen höchst wenig Gas, wahrscheinlich weil jetzt blofs Salpetersäure zersetzt wurde, und das abgeschiedene Salpetergas gröfstentheils in der Säure gelöst blieb. Eine Messung der elektromotorischen Kraft, nach dieser Aenderung unternommen, gab für dieselbe die Zahl =24,732, einen Werth fast drittehalb Mal so grofs als der früher erhaltene.

Diese Erfahrung scheint nun die beobachtete Anomalie zu erklären. Offenbar wird man, bei Anwendung einer Salpetersäure von der angegebenen Beschaffenheit, für die elektromotorische Kraft einer Combination von Platin und einem positiven Metalle, immer *zwei Werthe*

Digitized by Google

erhalten können, je nachdem die Kette in dem Zustand ist, dafs sie entweder Wasser, oder Wasser und Salpetersäure zugleich, oder blofs die letztere zersetzt. Die vorhin gefundenen Werthe für Zink-Platin und Eisen-Platin waren die kleineren, der für Kupfer-Platin dagegen der gröfsere. Letzteres ist keine blofse Vermuthung; denn wirklich hatte der Verf. bei dem Versuch mit Kupfer-Platin, den er nach denen mit jenen beiden Combinationen, und zwar mit der schon zu denselben gebrauchten Salpetersäure anstellte, einen ähnlichen Sprung in der Ablenkung der Nadel von 0° 10′ auf 36° 17′ beobachtet; allein noch unbekannt mit der Erscheinung, und da sie in den ersten Secunden des Versuches eintrat, glaubte er sie dem Kupfer zuschreiben und nicht weiter beachten zu dürfen. Erst später, nachdem er die vorhin beschriebene Erfahrung gemacht, erkannte er aus seinem Tagebuche den wahren Zusammenhang der Sache.

Bekanntlich hat schon Fechner bei Ketten mit *Einer* Flüssigkeit, *mehrfache* Werthe der elektromotorischen Kraft einer und derselben Metall-Combination nachgewiesen, doch nur indirect mit Hülfe der Rechnung [1]). Der eben beschriebene Fall dürfte wohl der erste wirklich beobachtete seyn, und um so mehr Beachtung verdienen, als er zeigt, von welcher Aenderung in dem chemischen Procefs der Sprung von dem einen auf den andern Werth begleitet oder bedingt wird. Es ist wohl schwer zu sagen, ob diese Aenderung Ursache oder Wirkung des Sprunges sey, aber so viel ist einleuchtend, dafs die Anhänger der chemischen Theorie aus diesem Vorgange keine Stütze ihrer Ansicht entnehmen können; denn der erwähnte Procefs ist in seinen beiden Stufen kein rein chemischer Procefs, sondern ein von dem elektrischen Strom selbst bewirkter Procefs, bei dem noch dazu, da er am Platin vorgeht, kein Metall

1) S. dessen Maafsbestimmungen über die galvanische Kette (Leipzig 1832), S. 133 und 256.

Digitized by Google

gelöst wird, Gewifs ist er sehr geeignet, zu zeigen, welche wichtige Rolle das negative Metall der Kette spielt, denn bei jenem Vorgange wird in der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das positive Metall (Zink, Eisen, Kupfer, welches letztere nicht einmal unmittelbar von der Schwefelsäure angegriffen wird) nichts geändert.

Von dem Augenblicke an, wo übrigens bei jener mäfsig-starken Salpetersäure blofs die Säure zersetzt wird, erhält man für die elektromotorischen Kräfte der genannten drei Metall-Combinationen Werthe, die sehr wohl mit der Contacttheorie vereinbar und in ihrem Verhältnifs zu einander fast dieselben sind, wie bei einer Säure von gröfserer Concentration und gröfserem Gehalt an Salpetergas, so dafs zu glauben steht, man komme auf diese Weise der Lösung des aufgestellten Problems ziemlich nahe.

Der Verfasser behält sich vor, die Resultate seiner Messungen nächstens vorzulegen, sobald er seine Arbeit über die Ketten mit zwei Flüssigkeiten, von denen er bereits über funfzig auf ihre elektromotorische Kraft und ihren Widerstand untersucht hat, vollendet haben wird.

III. *Ueber Isomorphismus analoger Verbindungen ohne Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile; von Hermann Kopp.*

Der Isomorphismus analoger Verbindungen wurde bisher meist als genügender Grund angesehen, auch auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zu schliefsen. In sofern gewöhnlich nur solche Körper, welche in ihrem chemischen Verhalten einander vergleichbar und im Allgemeinen nicht unähnlich sind, Isomorphismus zeigen, schlofs man hiernach und nach dem Vorhergehen-

Digitized by Google

den aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen auf gewisse Aehnlichkeit hinsichtlich des chemischen Verhaltens der entsprechenden Bestandtheile. So sucht die Substitutionstheorie eine Stütze in dem Isomorphismus zu finden. — Es ist aber höchst unsicher, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile zurückschliefsen zu wollen, und diese Unsicherheit erstreckt sich auf die Folgerungen, welche man aus einem solchen Schlusse zieht. Im Vorliegenden erlaube ich mir etwas specieller darauf einzugehen, wie keineswegs immer der Isomorphismus analoger Verbindungen den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile in sich schliefst, wie vielmehr ersterer vorhanden seyn kann, ohne dafs letzterer stattzuhaben braucht.

Die Bedingung des Isomorphismus (ich nehme diesen Ausdruck hier in der gewöhnlichen, dem Wortsinn nicht ganz entsprechenden, Bedeutung, wonach man darunter nicht nur vollkommen gleiche, sondern auch annähernd gleiche Krystallform versteht) zweier Körper, gleichviel ob Elemente oder Verbindungen, ist gleiches oder annähernd gleiches Atomvolum.

Der Isomorphismus ist nichts Absolutes; man kann geradezu sagen, zwei Körper sind unter einander isomorpher als zwei andere. Der Maafsstab der Vollkommenheit des Isomorphismus zweier Körper ist die Annäherung ihrer Atomvolume an die Gleichheit. Zwei vergleichbare Körper können um so eher isomorph seyn, je kleiner die Verschiedenheit zwischen ihren Atomvolumen ist. Die Verschiedenheit zweier Atomvolume wird aber nicht geradezu durch die Differenz zwischen ihnen gemessen; zwei analoge Körper, deren Atomvolume 98 und 100 sind, haben in Hinsicht auf das Atomvolum geringere Verschiedenheit, als zwei, deren Atomvolume 8 und 10 sind. Bei gleicher absoluter Differenz der Atomvolume ist die Verschiedenheit zwischen denselben um

Digitized by Google

so kleiner, je gröfser die Atomvolume überhaupt sind, und als Maafs der Gröfse zweier Atomvolume überhaupt dient das arithmetische Mittel zwischen beiden. *Verschiedenheit der Atomvolume* (D) als quantitative Bestimmung nenne ich also die Differenz zweier Atomvolume, bezogen auf das arithmetische Mittel aus beiden. Wenn das Atomvolum des einen Körpers $= V$ ist, das des anderen $= V_I$, so ist $D = \frac{V - V_I}{\frac{1}{2}(V + V_I)}$. Isomorphismus ist um so eher möglich, je kleiner D; bei vollkommen isomorphen Körpern ist $D = 0$.

Bei welcher Gröfse von D kann nun Isomorphismus noch statthaben, oder wie klein mufs D seyn, damit Isomorphismus noch möglich sey? Diese Frage ist noch nicht beantwortet, und ihre Beantwortung erscheint schwierig; die Gränze ist wohl bei den verschiedenen Verbindungen eine verschiedene. Aber die Unsicherheit in Betreff dieses Umstandes hat keinen Einflufs auf die Richtigkeit der Behauptung, welche vorhin aufgestellt wurde, und die dem Vorliegenden hauptsächlich zu Grunde liegt: dafs das Statthaben von Isomorphismus um so eher möglich [1]) ist, je kleiner D.

Doch wollen wir den Werth für D bei einigen Gruppen isomorpher Körper kennen lernen; ich will an einigen Beispielen zeigen, wie grofs gewöhnlich die Verschiedenheit der Atomvolume ungefähr ist, und welche Gränze für D uns die Erfahrung zu geben scheint, wo noch Isomorphismus statt hat.

Die Zahlen, welche ich hier als die Atomvolume der

1) Bei einer sehr kleinen Verschiedenheit der Atomvolume ist Isomorphismus möglich, aber er ist dadurch nicht absolut bedingt. Isomorphismus bedingt eine hinlänglich kleine Verschiedenheit der Atomvolume, aber nicht umgekehrt. Denn die Verschiedenheit der Atomvolume zwischen Arragonit und Eisenspath ist kleiner als die zwischen Zinkspath und Kalkspath, und doch sind die letzteren beiden Körper isomorph, die ersteren aber nicht.

Digitized by Google

der Verbindungen und der darin enthaltenen Bestandtheile gebe, sind, wo nichts anderes bemerkt ist, die durch Beobachtungen genügend gerechtfertigten Resultate von Untersuchungen [1]), welche ich kürzlich abgesondert publicirt habe, und auf welche ich hier verweise.

Bei vollkommen isomorphen Substanzen ist die Verschiedenheit der Atomvolume $=0$. Es scheint dieſs bei den isomorphen Verbindungen von Silberoxyd stattzuhaben; auch bei denen von Arsen und Antimon ist D sehr nahe $=0$. Bei andern Substanzen, deren Isomorphismus nicht so vollkommen ist, ist D um so gröſser, je mehr die Winkel- und Axenverhältnisse der beiden Körper unter einander abweichen.

Für Chromoxyd (A. V. $=186$) und Eisenoxyd (A. V. $=184$) ist $D=0{,}0108$.

Für Zinnoxyd (A. V. $=133$) und Titansäure (A. V. $=121$) ist $D=0{,}095$.

Für Eisenoxyd (A. V. $=184$) und Ilmenit (A. V. $=197$) ist $D=0{,}068$.

Für Spinell (A. V. $=259$ Breithaupt) und Magneteisenstein (A. V. $=278$ Mohs) ist $D=0{,}071$.

Für Apatit (A. V. $=2133$ Mohs) und Grünbleierz (A. V. $=2406$ Kersten) ist $D=0{,}120$.

Für schwefelsaures Kali (A. V. $=420$) und chromsaures Kali (A. V. $=462$) ist $D=0{,}095$.

Für wolframsaures Bleioxyd (A. V. 358) und wolframsaure Kalkerde (A. V. $=304$) ist $D=0{,}163$.

Für Kupferglanz (A. V. $=166$) und Silberkupferglanz (A. V. $=203$) ist $D=0{,}200$.

Die gröfsten Werthe von D, wobei Isomorphismus statthat, finden sich bei folgenden Körpern:

Zinkspath (A. V. $=177$) ist isomorph mit Kalkspath (A. V. $=232$). Die Verschiedenheit der Atomvolume ist hier $D=0{,}269$. (Die Atomvolume, welche

1) *Ueber das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen. Frankfurt* 1841.

Digitized by Google

hier für beide Substanzen angenommen wurden, sind die von mir dafür, Bd. LII S. 266 dieser Annalen berechneten.)

Arragonit (A. V. =211) ist isomorph mit Witherit (A. V. =294), hierfür ist $D=0{,}328$.

Diese letzten beiden Werthe von D scheinen mir die Gränzen ungefähr zu geben, wo noch Isomorphismus der Erfahrung nach statthat, und zwar scheint bei dieser Gröfse von D Isomorphismus nur in sehr wenigen Fällen eintreten zu können.

Oft nun ist die Abweichung der Atomvolume für zwei Körper so grofs, dafs für sie Isomorphismus schlechterdings nicht anzunehmen ist, und doch sind ihre analogen Verbindungen isomorph. — Wenn man aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile schliefst, so geht dieser Schlufs auf die Bestandtheile *im isolirten Zustande*. Es ist aber oft der Fall, dafs ein Bestandtheil in eine Verbindung mit einem andern Atomvolum eingeht, als ihm im isolirten Zustand angehört. Schon so ergiebt sich die Unsicherheit, aus dem Isomorphismus von Verbindungen auf Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile im isolirten Zustand schliefsen zu wollen, aber ein solcher Schlufs ist selbst dann unsicher, wenn beide entsprechenden Bestandtheile in ihren Verbindungen mit denjenigen Atomvolum enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande haben.

In analogen Verbindungen unterscheiden wir den *gemeinsamen* (gleichnamigen) Bestandtheil von den *correspondirenden* (ungleichnamigen) Bestandtheilen. — Da wir nun in zwei analogen Verbindungen dreierlei Bestandtheile haben (einen gemeinsamen und zwei correspondirende), so ergeben sich von vorn herein *drei* Möglichkeiten, wie, ungeachtet der für Isomorphismus zu grofsen Abweichung der Atomvolume der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustande, doch die Ab-

Digitized by Google

weichung der Atomvolume ihrer analogen Verbindungen für Isomorphismus hinlänglich klein seyn kann.

I. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten; aber der eine correspondirende Bestandtheil hat in seiner Verbindung ein anderes Atomvolum im isolirten Zustand.

II. Jeder der correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolum wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil hat in jeder der beiden analogen Verbindungen ein besonderes Atomvolum.

III. Der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden analogen Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten, und jeder der beiden correspondirenden Bestandtheile hat in seiner Verbindung dasselbe Atomvolum wie im isolirten Zustand; aber der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen das überwiegende.

Diese Fälle kommen alle drei in der Wirklichkeit vor, so weit wir bis jetzt über die Zusammensetzung der Verbindungen nach Atomvolumen urtheilen können, und ich will noch in einigen Beispielen dieses Vorkommen nachweisen.

I. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu grofse Verschiedenheit der Atomvolume, als dafs Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandtheil mit demselben Atomvolum enthalten ist; die Verschiedenheit der Atomvolume wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dafs der eine correspondirende Bestandtheil mit einem geänderten Atomvolum in seine Verbindung eingeht.*

Silbersalze sind mit Natriumsalzen isomorph. Aber Silber ist gewifs nicht mit Natrium isomorph; das Atom-

Digitized by Google

volum des Silbers ist =130, das des Natriums, nach Gay-Lussac und Thénard, =299; die Verschiedenheit der Atomvolume, also D=0,79, offenbar viel zu grofs, als dafs an Isomorphismus gedacht werden könnte.

Ich habe in dem oben citirten Schriftchen gezeigt, dafs das Silber, wie alle schweren Metalle, in seinen Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten ist, welches ihm auch im isolirten Zustande angehört, und habe eben da auseinandergesetzt, dafs die leichten Metalle in ihren Verbindungen ein anderes Atomvolum haben, als im isolirten Zustand; das Atomvolum des Natriums in seinen Salzen bestimmt sich zu 130, so dafs diefs Metall darin dasselbe Atomvolum hat, wie das Silber in den seinigen. Die analogen isomorphen Salze von Silber und Natrium haben also gleiches Atomvolum, ohne dafs man daraus auf die Gleichheit der correspondirenden Metalle im isolirten Zustand schliefsen dürfte.

II. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu grofse Verschiedenheit der Atomvolume, als dafs Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie gehen als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen ein, und zwar jeder mit demselben Atomvolum wie im isolirten Zustande; die Verschiedenheit der Atomvolume wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dafs der gemeinsame Bestandtheil in beiden Verbindungen nicht mit demselben Atomvolum enthalten ist.*

Zinnoxyd ist mit Titansäure isomorph. Das Atomvolum des Zinns ist =101, das des Titans =57; D ist also für diese Metalle =0,557, so grofs, dafs Isomorphismus derselben in keiner Weise angenommen werden kann.

Doch sind die Oxyde isomorph. Der Sauerstoff geht aber in verschiedene Oxyde mit dem Atomvolum O = 16, in viele mit dem Atomvolum O = 32; mit dem ersteren ist er im Zinnoxyd, mit dem letzteren in

Digitized by Google

der Titansäure enthalten. Man hat so die Zusammensetzung dieser Verbindungen:

Zinnoxyd.		Titansäure.	
1 A.V. (Sn=101)	=101	1 A.V. (Ti=58)	= 57
2 A.V. (O = 16)	= 32	2 A.V. (O =32)	= 64
1 A.V. SnO^2	=133	1 A.V. TiO^2	=121

und die Verschiedenheit der Atomvolume für die Oxyde wird so nur D=0,095, klein genug, dafs Isomorphismus möglich ist.

Dieselbe Betrachtung bietet der Isomorphismus zwischen Chromoxyd und Eisenoxyd. Da das Atomvolum des Chroms =69, das des Eisens =44, die Verschiedenheit der Atomvolume bei beiden Metallen =0,44 ist, so können die Metalle selbst nicht isomorph seyn. Aber im Chromoxyd ist wieder der Sauerstoff mit dem Atomvolum O=16, im Eisenoxyd mit dem O=32 enthalten; die Zusammensetzung ist:

Chromoxyd.		Eisenoxyd.	
2 A.V. (Cr=69)	=138	2 A.V. (Fe=44)	=88
3 A.V. (O =16)	= 48	3 A.V. (O =32)	= 96
1 A.V. Cr^2O^3	=186	1 A.V. Fe^2O^3	=184

und die Verschiedenheit der Atomvolume für die Oxyde wird beinahe verschwindend; D ist =0,0108.

Diefs ist die zweite Möglichkeit, wie nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile doch isomorphe analoge Verbindungen bilden können. Hinsichtlich der Zulässigkeit der verschiedenen Annahmen für das Atomvolum des Sauerstoffs, so wie hinsichtlich der Bedeutsamkeit, welche eine Verschiedenheit der Zusammensetzung, wie die eben erwähnte, in theoretischer Beziehung hat, verweise ich auf das oben citirte Schriftchen.

III. *Zwei Körper zeigen im isolirten Zustande eine zu grofse Verschiedenheit der Atomvolume, als dafs*

Digitized by Google

Isomorphismus bei ihnen statthaben könnte; sie bilden als correspondirende Bestandtheile analoge isomorphe Verbindungen, und zwar behalten beide darin dasselbe Atomvolum, welches ihnen im isolirten Zustande angehört, und der gemeinsame Bestandtheil ist in beiden Verbindungen mit demselben Atomvolum enthalten; die Verschiedenheit der Atomvolume wird für diese Verbindungen dadurch hinlänglich klein, dafs der gemeinsame Bestandtheil in überwiegender Menge vorherrscht.

Auf diese Weise scheinen besonders oft isomorphe Verbindungen, welche nicht isomorphe correspondirende Bestandtheile enthalten, zu entstehen.

Ob Titan und Eisen isomorph seyen, steht dahin; das Atomvolum des ersteren ist 57, das des letzteren =44; die Verschiedenheit der Atomvolume ist =0,257, gröfser, als diefs gewöhnlich bei isomorphen Körpern der Fall ist. Aber Eisenoxyd und Ilmenit sind sicher isomorph. Aus 1 Atom Titan wird Ilmenit und aus 1 Atom Eisen Eisenoxyd, indem zu 1 Atom jedes Metalls 1 Atom Eisen und 3 Atome Sauerstoff treten, ersteres mit seinem Atomvolum 44, letzterer mit dem Atomvolum O=32. Durch diefs Hinzutreten einer beträchtlichen Menge gemeinsamen Bestandtheils mit demselben Atomvolum wird die Verschiedenheit der Atomvolume der entstehenden Verbindungen sehr klein. Es ist:

Ilmenit.		Eisenoxyd.	
1 A. V. (Ti=57)	= 57	1 A. V. (Fe=44)	= 44
1 A. V. (Fe=44)	= 44	1 A. V. (Fe=44)	= 44
3 A. V. (O =32)	= 96	3 A. V. (O =32)	= 96
1 A. V. (Fe+Ti) O^3	=197	1 A. V. $Fe^2 O^3$	=184

Die Verschiedenheit der Atomvolume dieser Oxyde beträgt nun nur noch 0,068, sie ist sehr klein, namentlich im Vergleich mit der zwischen Titan und Eisen im isolirten Zustand.

Der Isomorphismus von metallischem Zink (A. V.

Digitized by Google

=58) mit metallischem Nickel (A. V. =44) ist gleichfalls zu bezweifeln; *D* ist dafür =0,274. Das krystallisirte schwefelsaure Zink ist aber nahe vollkommen isomorph mit dem krystallisirten schwefelsauren Nickel. Zu jedem Metall tritt nämlich SO^4 mit dem Atomvolum 236 und 7 Atome Wasser mit dem Atomvolum H^2O =84. So wird;

krystall. schwefels. Zink.		krystall. schwefels. Zink.	
1 A. V. (Zn= 58)	= 58	1 A. V. (Ni=44)	= 44
1 A. V. (SO^4=236)	=236	1 A. V. (SO^4=236)	=236
7 A. V. (H^2O=84)	=588	7 A. V. (H^2O= 84)	=588
1 A.V.($ZnSO^4+7H^2O$)	=882	1 A.V.($NiSO^4+7H^2O$)	=868

und die Verschiedenheit der Atomvolume dieser Verbindungen wird so durch die grofse Menge des in beiden enthaltenen gemeinsamen Bestandtheils bis zu 0,016 verringert.

Je gröfser nun die Atomvolumverschiedenheit zweier Körper ist, um so mehr gemeinsame Bestandtheile müssen zu jedem derselben treten, damit die so entstehenden analogen Verbindungen dadurch isomorph seyn können. Kadmium (A. V. =81) ist mit einem Metall, wie Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt (A. V. =44) gewifs nicht isomorph, da die Atomvolumverschiedenheit 0,592 beträgt. Analoge Kadmium- und Kupferverbindungen können indefs isomorph seyn, aber nur wenn eine grofse Menge gemeinsamen Bestandtheils in jeder vorhanden ist. Wenn z. B. zu jedem dieser Metalle das Radical SO_4, aufserdem schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd, und noch sechs Atome Wasser treten, so entstehen Verbindungen, in welchen der gemeinsame Bestandttheil so überwiegend vorherrscht, dafs die Verschiedenheit der Atomvolume der correspondirenden Bestandtheile dagegen verschwindet.

Digitized by Google

Ich habe hier die Bedingungen darzulegen versucht, unter welchen analoge Verbindungen isomorph seyn können, ohne dafs daraus Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile im isolirten Zustand folgt. Diese Bedingungen habe ich einzeln und abgesondert durchgegangen; es ist aber auch möglich, dafs manchmal zwei derselben zugleich wirksam sind.

Da man bisher auf das Eintreten dieser Bedingungen keine Rücksicht nahm, vielmehr aus dem Isomorphismus analoger Verbindungen mit Sicherheit auf den Isomorphismus der correspondirenden Bestandtheile schliefsen zu können glaubte, so ist es natürlich, dafs Folgerungen hieraus hervorgingen, welche nun als unsicher oder unstatthaft zu berichtigen sind. Ich zähle hierzu die Eintheilung der Elemente in *isomorphe Gruppen*, wie sie darauf hin oft versucht wurde, dafs analoge Verbindungen der in Eine Gruppe gehörigen Körper isomorph sind. Man stellte Chlor und Mangan in eine, Kadmium und Kupfer in eine andere Gruppe zusammen, und nannte sie isomorph, wegen des Isomorphismus einiger ihrer analogen Verbindungen. Eine solche Eintheilung ist falsch; weder sind die so in dieselbe Gruppe gestellten Körper alle unter sich isomorph, noch sind es alle ihre analogen Verbindungen. Kupferoxyd (A. V. =76) kann nicht mit Kadmiumoxyd (A. V. =113) isomorph seyn, da die Verschiedenheit der Atomvolume dafür 0,392 beträgt.

Ich mufste auf die Unsicherheit solcher Folgerungen hier um so mehr eingehen, als die Ansichten, welche ihnen zu Grunde liegen, sehr verbreitet zu seyn scheinen. Nennt man allgemein diejenigen Körper isomorph, welche im Stande sind, analoge isomorphe Verbindungen zu bilden, so existiren kaum zwei Körper, deren Isomorphismus sich nicht auf diese Art indirect nachweisen liefse. Wir werden weiter unten sehen zu welchen Resultaten solche Beweise auf Umwegen führen können.

Digitized by Google

Das Bestreben, bei gleicher Krystallform analoge Zusammensetzung zu finden, hat in der letzten Zeit Veranlassung gegeben, Aenderungen in dem Atomgewicht mehrerer Elemente vorzunehmen, indem man den Isomorphismus als einen überall zuverlässigen Leitfaden ansah. Es ist von Wichtigkeit zu untersuchen, welche Sicherheit eigentlich die Betrachtungen gewähren, auf welchen diese Vorschläge zur Aenderung einiger Atomgewichte beruhen.

Aus verschiedenen bekannten Gründen glaubte man sich veranlafst, das Atomgewicht des Silbers, wie es Berzelius angenommen hat, zu halbiren. Man dehnte zuletzt diese Aenderung auch auf das Natrium aus, und setzte das Atomgewicht des Natriums zu $\frac{1}{2}$Na (unter Na, Ca, K u. s. w. verstehe ich die von Berzelius angenommenen Atomgewichte); theils stützte man sich dabei auf den Isomorphismus der analogen Silber- und Natriumverbindungen, theils darauf, dafs Natronsalpeter mit Kalkspath gleiche Krystallform theilt, und dafs vollkommen analoge Zusammensetzung für beide Körper nur dadurch möglich ist, wenn man das Atomgewicht des Natriums halbirt, und Natronsalpeter nicht mehr als NaN^2O^6 betrachtet, sondern als $(\frac{1}{2}Na)^2N^2O^6$ oder $(\frac{1}{2}Na)NO^3$, analog $CaCO^3$. Aber ganz analoge Betrachtungen führten bekanntlich andere Gelehrte dahin, das Atomgewicht des Natriums zu verdoppeln. Die gleiche Krystallform von schwefelsaurem Natron und übermangansaurem Baryt veranlafste das schwefelsaure Natron nicht als $NaSO^4$, sondern als $(2Na)S^2O^8$, analog $BaMn^2O^8$, zu betrachten.

Eine Betrachtungsweise mufs da, wo sie zu sich widersprechenden Resultaten führt, aufhören als Leitfaden zu gelten. Zur Halbirung wie zur Verdopplung des Atomgewichts des Natriums liegen scheinbar Gründe vor. Aenderungen im Atomgewicht der Elemente, welche sich auf derartige Beweise stützen und wie sie jetzt von einigen

Digitized by Google

ausgeführt werden, sind also sehr gewagt; sie müssen zu einer grofsen Verwirrung in der Chemie führen, ohne Nutzen zu bringen.

Die gleiche Krystallform des Natronsalpeters mit dem Kalkspath, des Kalisalpeters mit dem Witherit, des schwefelsauren Natrons mit dem übermangansauren Baryt scheint jedoch zu der Annahme zu berechtigen, dafs es Fälle giebt, wo zwei Atome eines Körpers mit Einem Atom eines andern in isomorphen Verbindungen zu correspondiren im Stande sind. Diefs zugegeben, werden Verbindungen, welche an und für sich nicht analog zusammengesetzt sind, doch isomorph seyn können, indem zwei Atome der einen Verbindung mit Einem Atom der andern analoge Zusammensetzung haben.

Die erstere Annahme erscheint begründet. Der Isomorphismus der analogen Kalium- und Ammonium-Verbindungen zeigt, dafs die sich correspondirenden Bestandtheile nicht immer absolut gleiche Anzahl der Atome in sich zu schliefsen brauchen.

Es wäre also nicht allgemein Natronsalpeter mit Kalkspath, Kalisalpeter mit Witherit u. s. f. isomorph, sondern 1 Atom Natronsalpeter mit 2 Atomen Kalkspath; 1 Atom Kalisalpeter mit 2 Atomen Witherit; 2 Atome schwefelsaures Natron mit 1 Atom übermangansaurem Baryt. Der Isomorphismus dieser Verbindungen in dieser Art wird auch vollkommen dadurch bestätigt, dafs ihre Atomvolume sehr genähert gleich sind. Diejenigen dieser Verbindungen, deren Atomvolum bekannt ist, geben folgende Zusammenstellung:

		Atomvolum.
salpeters. Natron	NaN^2O^6	488
kohlens. [illegible] $2(CaCO^3)$	$=Ca^2C^2O^6$	464
salpeters. Kali	KN^2O^6	592
kohlens. Baryt $2(BaCo^3)$	$=Ba^2C^2O^6$	588

Digitized by Google

Die eben besprochenen Körper geben übrigens eins der deutlichsten Beispiele von der Unsicherheit der Voraussetzung, dafs Isomorphismus von Verbindungen nothwendig den Isomorphismus der entsprechenden Bestandtheile bedingt. Wäre dem also, so folgte aus dem Isomorphismus des salpetersauren Natrons mit dem Kalkspath der Isomorphismus von $\frac{1}{2}$Na mit Ca; aus dem Isomorphismus mehrerer analoger Kalk- und Barytverbindungen der Isomorphismus von Ca mit Ba; aus dem Isomorphismus des übermangansauren Baryts mit schwefelsaurem Natron endlich der Isomorphismus von Ba mit 2Na, und es wäre so der Isomorphismus von $\frac{1}{2}$Na mit 2Na bewiesen, eine Absurdität, welche ihren Grund in der erwähnten Voraussetzung hat, und die Unsicherheit derselben auf's Klarste darthut.

IV. *Ueber die theoretische Erklärung einer scheinbar neuen Polarität des Lichts;* von *G. B. Airy.*

(*Philosoph. Transact. f.* 1840, *pt. II p. I.*)

In den Berichten von der siebenten und achten Versammlung britischer Naturforscher hat Sir David Brewster einen kurzen Abrifs von Versuchen gegeben, die ihn veranlafsten eine, nur in der Folge der Farben sich äufsernde Polarität der homogenen Lichtstrahlen anzunehmen [1]). Ich weifs, dafs Sir David die Absicht ausgespro-

1) Da diese Beobachtungen Brewster's bisher noch nicht in den Annalen mitgetheilt worden, so mögen sie hier eine Stelle finden. *P.*

Ueber eine neue Eigenschaft des Lichts.

(*Report of the seventh Meeting of the British Association etc.* (1837) *Notices etc. p.* 12.)

Dr. Brewster bemerkte, dafs seine Aufmerksamkeit kürzlich auf eine sehr sonderbare und neue Eigenschaft des Lichts hingelenkt wor-

Digitized by Google

chen hat, einen ausführlicheren Aufsatz über diese Versuche zu veröffentlichen; allein, da die Hauptthatsachen nun schon seit beinahe zwei Jahren dem Publicum be-

den sey. Bei Untersuchung des nach Fraunhofer's Art im Brennpunkt eines achromatischen Fernrohrs gebildeten Sonnenspectrums stellte er eine dünne Glasplatte solchergestalt vor sein Auge, dafs die Hälfte der Pupille bedeckt wurde, und demgemäfs die Hälfte des in das Auge dringenden Lichtbündels aufgefangen und verzögert werden mufste. Zu seinem Erstaunen fand er, dafs wenn der Rand der verzögernden Glasplatte dem *rothen* Ende des Spectrums zugekehrt war, intensive schwarze Linien erschienen, in so regelmäfsigen Zwischenräumen, dafs sie die genaueste mikrometrische Anordnung von Drähten vorstellten. Als er der Platte eine halbe Umdrehung gab (doch immer in senkrechter Ebene gegen die Augenaxe), so dafs der Rand, neben welchem die Strahlen in das Auge traten, dem *violetten* Ende zugekehrt war, verschwanden diese dunklen Linien gänzlich. In den intermediären Lagen jenes Randes erschienen sie mehr oder weniger deutlich, je nachdem der Rand mehr dem rothen oder dem violetten Ende des Spectrums zugewandt war. Diese Linien wurden mit einer Glasplatte von $\frac{1}{50}$ Zoll Dicke erhalten; je dünner indefs die Platte war, desto schwärzer und deutlicher waren die Linien. Sie bildeten sich in jedem Theil des Spectrums, waren aber am besten zu sehen, wenn Strahlen aufgefangen wurden, die zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* und *D* lagen. Eine Untersuchung dieser Linien liefert das beste Mittel zur Bestimmung des Dispersionsvermögens einer Substanz; denn ihr gegenseitiger Abstand nimmt zu oder ab, genau wie die gesammte Länge des Spectrums vergröfsert oder verringert wird; und die Anzahl von ihnen in demselben Theile zweier Spectra von verschiedener Länge ist immer die nämliche.

Ueber eine neue Art von Polarität des homogenen Lichts.

(*Report of the eighth Meeting of the British Association etc.* (1838) *Notices p.* 13.)

Auf der letzten Versammlung gab Sir D. Brewster Nachricht von einer *neuen Eigenschaft des Lichts*, welche sich durchaus nicht erklären liefs. Seit der Zeit hat er Gelegenheit gehabt, die Versuche zu wiederholen und vermannigfaltigen, und da er dabei die nämliche Eigenschaft in einer Reihe analoger, obwohl anderer Erscheinungen, ebenfalls gefunden, so nimmt er keinen Anstand, diese Eigenschaft des Lichts als Anzeige einer neuen Art von Polarität in den einfachen, gleichviel ob *polarisirten* oder *unpolarisirten* Elementen

Digitized by Google

kannt sind, die Beschreibung derselben Jeden hinreichend in den Stand setzt, die Versuche zu wiederholen, mehre Personen sie auch bereits wiederholt haben, so

des Lichts zu betrachten. Bei dem ursprünglichen Versuche interferirten von demselben Theil eines wohl gebildeten Spectrums ausgehende Bündel eines vollkommen homogenen Lichts, nachdem das eine durch eine dünne Glasplatte verzögert worden war. Die Fransen waren aufserordentlich schwarz, zeigten aber keine Farbenerscheinungen. Er war nun begierig zu sehen, was sich ereignen würde, wenn er das verzögerte Lichtbündel durch die Ränder mehrer, in Dicke sehr wenig verschiedener Platten gehen liefs, so dafs verschiedene Theile desselben eine Verzögerung in verschiedenem Grade erleiden mufsten, denn der frühere Versuch berechtigte ihn, eine Reihe übergreifender Streifen und Linien von verschiedener Gröfse zu erwarten.

Bei Anstellung eines solchen Versuchs stiefs er aber auf grofse Schwierigkeiten, und jeder Versuch, eine derartige Reihe dünner Ränder zu combiniren, schlug fehl. Er nahm daher seine Zuflucht zu blättrigen Krystallen, und in einer zufälligen Spaltung von *Gyps* erhielt er die gewünschte Combination von Rändern. Als er durch diese Platte ein vollkommnes Spectrum auf die in der früheren Mittheilung beschriebene Weise betrachtete, sah er zu seinem Erstaunen eine glänzende Reihe von *Streifen* und *Linien* das ganze Spectrum durchkreuzen, welche, bei der leisesten Neigung der Platte, ihren Ort verrückten und ihren Charakter veränderten. Am meisten überraschte ihn aber die Wahrnehmung, dafs das Spectrum dieselben Erscheinungen zeigte, wie wenn absorbirende Mittel darauf eingewirkt hätten; wir haben hier also *dunkle Linien* und die Effecte localer Absorptionen, die durch Interferenz eines unverzögerten Bündels mit andern, denselben Weg gehenden und in verschiedenem Grade verzögerten Bündeln hervorgebracht werden. Den Zusammenhang dieses unerwarteten Resultats mit einigen der dunkelsten Fragen in der physischen Optik, wird Dr. B. bei einer anderen Gelegenheit erklären. Für jetzt will er die Aufmerksamkeit der Versammlung nur auf einen andern Theil des Versuchs hinlenken.

Wir haben gesehen, dafs die Interferenzeffecte sich bei einer gewissen Lage der verzögernden Platten deutlich entfalten. Die Lage, bei welcher die Effecte am deutlichsten sind, ist die, bei welcher die Ränder der Platten dem *rothen* Ende des Spectrums zugewandt und dessen festen Linien parallel sind. Drehen wir die Platte in ihrer eigenen Ebene, so werden die Streifen, Linien und Absorptionserscheinungen in dem Maafse undeutlicher, als der Winkel zwischen den Rändern der Platten und den Linien des Spectrums zunimmt.

Digitized by Google

wird eine experimentelle und theoretische Auseinandersetzung des Gegenstandes nicht unpassend erscheinen.

Da die von mir beobachteten Thatsachen von denen Sir David Brewster's abweichen, in einem Grade, welcher, in Bezug auf das Experiment, zwar unbedeutend ist und leicht übersehen werden kann, in Bezug auf die Theorie aber wichtig ist, so halte ich für nöthig, die folgende geschichtliche Notiz voranzuschicken. Die erste Wiederholung des Versuchs durch mich geschah im October 1839, als einer meiner Freunde mich um meine Meinung über die theoretische Erklärung derselben befragt hatte. Unmittelbar darauf theilte ich diesem Freunde die Resultate meiner Versuche mit, und forderte ihn auf sich selbst von denselben zu überzeugen; das that er denn auch, so weit der ihm zu Gebote stehende Appa-

Wenn dieser Winkel 90° ist, verschwinden die Streifen gänzlich, und während der nächsten 90 Grade der Drehung bleiben sie unsichtbar. Bei dem Azimuth 270° fangen sie aber an wieder zu erscheinen, und bei 360°, wenn die Ränder zu ihrer ursprünglichen Lage zurückgekehrt sind, erreichen sie das Maximum der Deutlichkeit. Hier haben wir also gewisse Phänomene der Interferenz und auch der Absorption am deutlichsten entfaltet, wenn die wenigst brechbare Seite des verzögerten Strahls dem *brechbarsten* Ende des Spectrums oder der brechbarsten Seite des unverzögerten Strahls zugewandt ist, dagegen verschwinden sie gänzlich, wenn die *brechbarste* Seite des verzögerten Strahls gegen die *wenigst* brechbare Seite des unverzögerten Strahls gekehrt ist; und zwischen diesen zwei entgegengesetzten Lagen haben wir Erscheinungen von einem intermediären Charakter.

Hieraus schliefst Dr. B., dafs die homogenen Lichtstrahlen, wenn sie durch prismatische Refraction oder durch Diffraction mittelst gefurchter Flächen oder Gitter getrennt sind, an ihren verschiedenen Seiten verschiedene Eigenschaften, d. h. *Polarität*, besitzen. Wenn Licht durch Absorption möglichst homogen gemacht, oder, wenn es von gewissen farbigen Flammen im homogensten Zustand ausgesandt worden ist, zeigt es keine Spur von der erwähnten Polarität. Der Grund hievon ist, dafs dann die mehr oder weniger brechbaren Seiten der Strahlen in jeglicher Richtung liegen; sobald aber diese Seiten durch Refraction oder Diffraction in eine und dieselbe Neigung gebracht werden, entfaltet das Licht dieselben Eigenschaften, wie wenn es einen Theil von einem Spectrum ausgemacht hätte.

Digitized by Google

rat es erlaubte. Diese Resultate liefsen mich den allgemeinen Gang der theoretischen Erklärung erkennen, und ich übergab daher die zu ihrer detaillirten Verfolgung nöthigen numerischen Rechnungen sogleich einem Calculator. Unaufhörliche Amtsgeschäfte hinderten mich indefs die berechneten Zahlen eher als im Mai 1840 anzusehen, als ein anderer Freund meine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zurückrief. Ich erwähne dieser Umstände blofs, um deutlich zu zeigen, dafs meine Beobachtungen lange vor der Erklärung angestellt wurden, und dafs daher, bei der Wahrnehmung von Thatsachen, die nicht ganz mit den Angaben Sir David Brewster's übereinstimmen, mein Urtheil nicht von der Theorie bestochen seyn konnte. In der That würde ich niemals unternommen haben, in einem Gegenstande der Beobachtung dem Vater der neueren experimentellen Optik zu widersprechen, wenn nicht die Gründe dazu, meines Erachtens, nicht blofs wohl begründet, sondern auch unvermischt und unabhängig wären.

Die Thatsachen nun, welche ich beobachtet habe, sind folgende:

1) Wenn ein prismatisches Spectrum, *aufserhalb des Focus* (*der Weite des deutlichen Sehens*), betrachtet wird, so bilden sich Streifen, wenn man mit einem Glimmerblatt von der geeigneten (innerhalb weiter Gränzen, unbestimmten) Dicke, diejenige Hälfte der Pupille des Auges bedeckt, welche mit dem violetten Ende des Spectrums auf derselben Seite liegt.

2) Dagegen bilden sich keine Streifen, bei jeglicher Dicke des Glimmers, wenn dieser auf Seite des rothen Endes des Spectrums angebracht ist.

3) Ist das Auge zu fern, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt dann von dem violetten Ende des Spectrums her das Glimmerblatt vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in derselben Richtung über das Spectrum fortrücken.

Digitized by Google

4) Ist das Auge zu nahe, um das Spectrum deutlich zu sehen, und man schiebt nun ein Glimmerblatt vom violetten Ende des Spectrums vor das Auge, so erblickt man Streifen, die in entgegengesetzter Richtung über das Spectrum fortrücken.

5) Ist das Auge zu entfernt, und wird demgemäfs das Spectrum so undeutlich gesehen, dafs die rothen Theile sich fast mit den blauen vermischen, und man bedeckt nun mit dem Glimmer diejenige Pupillenhälfte, welche dem violetten Ende des Spectrums entspricht, so erblickt man wohl begränzte, aber schmale Streifen.

6) Wenn Auge und Glimmer sich der Lage des deutlichen Sehens des Spectrums nähern, so werden die Streifen etwas breiter, und nahe bei der Lage des deutlichen Sehens verschwinden sie zuweilen. Bei fernerer Annäherung zum Spectrum erscheinen die Streifen wieder und werden schmäler, doch sind sie, scheint mir, nicht so deutlich, wie wenn das Auge zu entfernt für das deutliche Sehen ist. Ich weifs jedoch nicht, ob diefs von der practischen Schwierigkeit dieses Theils des Versuchs abhängt.

7) Dafs man Streifen sieht, wenn der Glimmer am violetten Ende ist, und nicht sieht, wenn er sich am rothen Ende befindet, geschieht nie, wenn das Spectrum rein ist.

8) Häufig werden Streifen gesehen, wenn das Spectrum rein ist; allein dann sind sie gleich gut zu sehen, der Glimmer mag von dem violetten oder von dem rothen Ende her vorgeschoben werden.

Die in No. 8 erwähnten Streifen sind längst von Hrn. Talbot beobachtet und erklärt [1]), von diesen werde ich also nicht weiter reden.

Die Umrisse der Erklärung dieser Streifen, wenn das Spectrum aufserhalb der Weite des deutlichen Sehens liegt, ist folgende:

1) Durch Verzögerung des Lichts, welches auf ein Stück der Pupille fällt, entstehen Streifen in dem undeut-

1) S. Annalen, Bd. XXXXII S. 234.

Digitized by Google

lichen Bilde, welches von irgend einer Art homogenen Lichtes erzeugt wird.

2) Diese Streifen liegen nicht symmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt des undeutlichen Bildes; und die Ausdehnung der Asymmetrie hängt von der Verzögerung ab.

3) Wenn also Licht von mehren leuchtenden Punkten von solchem Charakter ausgeht, dafs der Werth der Verzögerung sich von einem zum andern allmälig ändert, so werden die Streifen, gemessen vom Mittelpunkt des undeutlichen Bildes eines jeden Lichtpunkts, sich allmälig ändern von dem einen zum andern.

4) Wenn diese Lichtpunkte spectrisch getrennt sind in Einer Richtung, so werden die Mittelpunkte der undeutlichen Bilder in einer entsprechenden Weise getrennt seyn, und die von allen diesen Lichtpunkten erzeugten Streifen können in dem verworrenen Spectrum, das aus dem Aggregat sämmtlicher undeutlicher Bilder entsteht, zur Coincidenz, und folglich zur Erzeugung starker Streifen gebracht werden.

5) Wenn aber die Lichtpunkte in entgegengesetzter Richtung spectrisch getrennt sind, werden die Streifen noch weiter als zuvor aus der Coïncidenz gerückt, und in dem aus dem Aggregat gebildeten verworrenen Spectrum wird alle Spur von ihnen verloren gehen.

6) Mag nun die Netzhaut, für das deutliche Sehen der Lichtpunkte, der Pupille zu nahe oder zu fern liegen, so mufs doch die spectrische Trennung eine solche seyn, dafs die Punkte, von denen das verzögerbarste Licht ausgeht, auf der Seite liegen, auf welcher sich die verzögernde Platte befindet.

Der übrige Theil dieses Aufsatzes enthält die mathematische Entwicklung dieser Erklärung.

Die von einem leuchtenden Punkt ausgehende Lichtwelle habe, nach dem Durchgang durch die Linse des

Digitized by Google

Auges, die Form einer Kugelfläche, die zum Centro der Kugel convergire (*converging to the centre of the sphere*). Es sey der Radius der Kugelfläche $=c$ und der Abstand der Netzhaut von der Linse $=c+a$ (was der Voraussetzung entspricht, dafs der Lichtpunkt zu entfernt für das deutliche Sehen ist); nun soll untersucht werden: die Licht-Intensität eines Punktes der Netzhaut, dessen Abstand von dem Punkt, der durch eine Linie, gezogen von der Lichtquelle durch den Mittelpunkt der Kugel, bestimmt wird, gleich b ist. Sey x gemessen von dem Mittelpunkt der Kugelfläche längs dieser Linie, und y gemessen parallel mit b, so dafs also x und y dazu dienen, einen Punkt auf der Wellenfläche zu bestimmen. Dann ist $x^2+y^2=c^2$. Es ist nicht nöthig eine andere Coordinate der Wellenfläche einzuführen, da diefs nur die Folge haben würde, einen constanten Factor in das Resultat zu bringen.

Der Abstand des Punktes x, y von dem Punkte auf der Netzhaut ist:

$$\sqrt{(x+a)^2+(y-b)^2}=\sqrt{(c^2+2ax-2by+a^2+b^2)}$$

Setzt man für x seinen Werth $c-\frac{y^2}{2c}$ (bis zur zweiten Potenz von y gehend), so wird dieser Ausdruck:

$$\sqrt{\left\{(c+a)^2+b^2-by-\frac{a}{c}y^2\right\}},$$

und entwickelt man ihn bis zur zweiten Potenz von y, dabei e^2 für $(c+a)^2+b^2$ setzend, so wird er:

$$e-\frac{b}{e}y-\left(\frac{b^2}{2e^3}+\frac{a}{2ce}\right)y^2.$$

Bei kleinen Werthen von b, mit welchen wir es zu thun haben werden, wird b^2 viel geringer seyn als $\frac{ae^2}{c}$. Vernachlässigen wir daher den ersten Coëfficienten von y^2, und setzen ϱ für den Abstand des Punktes x, y von dem Punkt der Netzhaut, so ist:

Digitized by Google

$$\varrho = e - \frac{b}{e}y - \frac{a}{2ce}y^2$$
$$= e + \frac{cb^2}{2ea} - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2$$
$$= f - \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2,$$

worin:

$$f = e + \frac{cb^2}{2ea}.$$

Nehmen wir nun an (wie bei Diffractionen überhaupt), dafs jeder Theil der grofsen Welle, nachdem sie die Linse verlassen, gleichzeitig der Ursprung einer kleinen Welle werde, die, wenigstens innerhalb einer grofsen Winkelweite, in allen Richtungen divergire, so kann man die Verschiebung des Aethers, die an dem Punkt der Netzhaut durch das kleine Stück δy der grofsen Welle erzeugt wird, ausdrücken durch:

$$\delta y \times \sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt - \varrho)$$

oder: $$\delta y \times \sin\frac{2\pi}{\lambda}\left\{vt - f + \frac{a}{2ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2\right\}$$

oder:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f).\delta y \cos\frac{2\pi}{\lambda}.\frac{a}{2ce}.\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2$$
$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f).\delta y \sin\frac{2\pi}{\lambda}.\frac{a}{2ce}.\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2,$$

und folglich wird an dem Punkte der Netzhaut die von der ganzen Welle bewirkte Verschiebung des Aethers seyn:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2$$
$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y + \frac{cb}{a}\right)^2.$$

Die Gränzen von y in dem Integral müssen die Gränzwerthe seyn, welche die Ausdehnung der grofsen Welle, wo sie unter den angenommenen Umständen

Digitized by Google

die Linse verläfst, bedingen, d. h. in so weit daselbst keine neue Ursache zur Verzögerung der Welle da ist.

Wenn aber durch Dazwischensetzung einer brechenden Substanz mit parallelen Gränzflächen ein Stück der Welle um die Phase R (ausgedrückt als Winkel) verzögert wird, so wird der zu integrirende Ausdruck:

$$\int_y \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\left\{vt - f + \frac{a}{2ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2\right\} - R\right)$$

oder:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y \cos\left\{\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2 - R\right\}$$
$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y \sin\left\{\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2 - R\right\}$$

oder:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\left\{\cos R\,.\int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2 + \sin R\,.\int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2\right\}$$
$$+\cos\frac{2\pi}{a}(vt-f)\left\{\cos R\,.\int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2 - \sin R\,.\int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2\right\}$$

wo die Gränzen von y in dem Integrale die Werthe seyn müssen, welche die Ausdehnung des von der Einschaltung der brechenden Substanz afficirten Theils der grofsen Welle bedingen.

Gesetzt nun, man bedecke mit einem Blatt von Glimmer oder einer andern brechenden Substanz einen Theil der Pupille an derjenigen Seite, an welcher y als positiv betrachtet wird. Gesetzt ferner, es gehen dessen Gränzen, gemessen in derselben Weise, von $y=+g$ bis $y=\infty$, und die Gränzen der Pupille seyen $y=-h$ und $y=+h$, dann mufs das Integral, welches unabhängig ist von R, genommen werden von $y=-h$ bis $y=+g$, und dasjenige, welches von R abhängt, mufs von $y=+g$ bis $y=+h$ genommen werden, und die Integrale müs-

Digitized by Google

sen addirt werden, um die ganze Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut zu erhalten.

Unsere Ausdrücke hängen also gänzlich ab von den beiden Integralen:

$$\int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2 \quad \text{und} \quad \int_y \sin\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2.$$

Zur Berechnung dieser verweisen wir auf Fresnel's unschätzbare Tafel von $\int_0 \cos\frac{1}{2}\pi s^2$ und $\int_0 \sin\frac{1}{2}\pi s^2$ [1]). Wenn:

$$s=\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}}\left(y+\frac{cb}{a}\right),$$

so ist, wie leicht zu ersehen:

$$\int_y \cos\frac{\pi a}{\lambda ce}\left(y+\frac{cb}{a}\right)^2=\sqrt{\frac{\lambda ce}{2a}}\int_0 \cos\frac{\pi}{2}s^2$$

und die Gränzwerthe von s werden gefunden aus denen von y durch die Gleichung:

$$s=\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}}\left(y+\frac{cb}{a}\right).$$

Läfst man den constanten Factor $\sqrt{\frac{\lambda ce}{2a}}$ fort (wobei nur zu bemerken, dafs, da er unendlich wird, wenn $a=0$, und unmöglich, wenn a negativ ist, alsdann andere Untersuchungen gemacht werden müssen) und setzt $C(s)$ für $\int_0 \cos\frac{1}{2}\pi s^2$ und $S(s)$ für $\int_0 \sin\frac{1}{2}\pi s^2$, bemerkt ferner, dafs, da Fresnel's Integrale verschwinden, wenn $s=0$, und da, für negative und positive Werthe von s, die Differential-Coëfficienten dieselben Werthe mit demselben Zeichen haben, die Integrale gleiche Werthe, aber entgegengesetzte Zeichen für negative und positive Werthe von s haben müssen, oder $C(-s)=-C(s)$ und $S(-s)=-S(s)$ seyn mufs; so finden wir, dafs das Integral in dem vorliegenden Fall folgendermafsen ausgedrückt werden kann:

1) *Mémoire sur la Diffraction.* (S. Ann. Bd. XXX S. 176.)

Digitized by Google

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\{C(J')+C(G)\}$$

$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f\{S(J')+S(G)\}$$

$$+\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\cos R\{C(H)-C(G)\}$$

$$+\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\sin R\{S(H)-S(G)\}$$

$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\cos R\{S(H)-S(G)\}$$

$$-\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\sin R\{C(H)-C(G)\}$$

worin Kürze halber:

$$J'=\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}h-\frac{cb}{a}}\;;\quad H=\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}h+\frac{cb}{a}}$$

$$G=\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}g+\frac{cb}{a}}$$

In dieser allgemeinen Gestalt ist der Ausdruck etwas weitschichtig. Nimmt man aber an, a sey nicht aufserordentlich klein, so dafs $\sqrt{\frac{2.a}{\lambda ce}h}$ gleich mehren Einheiten ist; und bemerkt man, dafs die Werthe von $C(s)$ und $S(s)$ sich rasch der Gränze $\frac{1}{2}$ nähern, so sieht man, dafs (für alle Werthe von g, die nicht sehr nahe gleich h sind) kein merklicher Fehler begangen wird, wenn man setzt $\frac{1}{2}$ für:

$$S(H)\;,\;S(J')\;,\;C(H)\;,\;C(J').$$

Macht man diese Substitution, so kann unser Integral unter die Form gebracht werden:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)[\tfrac{1}{2}+C(G)+\cos R\{\tfrac{1}{2}-C(G)\}$$
$$+\sin R\{\tfrac{1}{2}-S(G)\}]$$

$$+\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)[\tfrac{1}{2}+S(G)+\cos R\{\tfrac{1}{2}-S(G)\}$$
$$-\sin R\{\tfrac{1}{2}-C(G)]\}$$

Digitized by Google

Da die Intensität des Lichts, wie gewöhnlich in der Undulationstheorie, durch die Summe der Quadrate der Coëfficienten von $\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)$ und $\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)$ gemessen wird, so findet man für die Intensität des Lichts an dem Punkt der Netzhaut den folgenden Ausdruck:

$$1+2\{C(G)\}^2+2\{S(G)\}^2]$$
$$+\cos R[1-2\{C(G)\}^2-2\{S(G)\}^2]$$
$$+\sin R[2C(G)-2S(G)].$$

Ehe wir in eine detaillirte Betrachtung des numerischen Werthes dieses Ausdrucks eingehen, wollen wir eine ähnliche Untersuchung für den Fall machen, dafs der Lichtpunkt zu nahe sey für das deutliche Sehen.

Der Abstand der Netzhaut von der Linse sey $c-a'$. Der Abstand ϱ eines Punkts der Welle, dessen Ordinate y ist, von dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate b, ist:

$$\varrho=\sqrt{(x-a')^2+(y-b)^2}$$
$$=\sqrt{\{c^2-2a'x-2by+a^2+b^2\}}$$
$$=\sqrt{\{(c-a')^2+b^2-2by+\frac{a'}{c}y^2\}}$$

Setzt man $e^2=(c-a')^2+b^2$ und entwickelt wie zuvor, so wird:

$$\varrho=e-\frac{b}{e}y+\frac{a'}{2ce}y^2$$
$$=f+\frac{a'}{2ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2,$$

worin:

$$f=e-\frac{cb^2}{2ea'}.$$

Das Integral, welches die Verschiebung des Aethers an dem Punkt der Netzhaut ausdrückt, ist nun

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2$$
$$-\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\int_y\sin\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2,$$

Digitized by Google

genommen von $y=-h$ bis $y=+g$. Und:

$$\sin\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\left\{\cos R\int_y \cos\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2 - \sin R\int_y \sin\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2\right\}$$
$$-\cos\frac{2\pi}{\lambda}(vt-f)\left\{\cos R\int_y \sin\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2 + \sin R\int_y \cos\frac{\pi a'}{\lambda ce}\left(y-\frac{cb}{a'}\right)^2\right\},$$

genommen von $y=+g$ zu $y=+h$.

Verfährt man genau wie zuvor, läfst den constanten Coëfficienten $\sqrt{\frac{\lambda ce}{2a'}}$ fort, nimmt h als grofs in dem Integral an, und bestimmt die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut wie zuvor, so bekommt man den Ausdruck:

$$1+2\{C(K)\}^2+2\{S(K)\}^2 + \cos R[1-2\{C(K)\}^2-2\{S(K)\}^2] + \sin R[2S(K)-2C(K)]$$

oder:

$$1+2\{C(L)\}^2+2\{S(L)\}^2 + \cos R[1-2\{C(L)\}^2-2\{S(L)\}^2] + \sin R[2C(L)-2S(L)],$$

worin:

$$K=\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}\cdot g-\frac{cb}{a'}}\ ;\ L=\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a'}-g}.$$

In folgenden sehr wichtigen Umständen ist dieser Ausdruck genau demjenigen ähnlich, der im Fall, dafs der Lichtpunkt für das deutliche Sehen zu fern war, gefunden wurde. Erstlich ist die allgemeine Formel dieselbe; zweitens hat, in beiden Ausdrücken, das Argument der Functionen C und S die Gröfse b mit dem positiven Zeichen, und daher wächst das Argument, in beiden Ausdrücken, so wie b wächst. Auch ist die Bemerkung nicht unwichtig, dafs, in beiden Ausdrücken, in

Digitized by Google

die Argumente der Functionen die Grösse g mit verschiedenen Zeichen eintritt.

Unsere Ausdrücke hängen nun gänzlich ab von den drei Functionen:

$$1+2(C(s))^2+2(S(s))^2$$
$$1-2(C(s))^2-2(S(s))^2$$
$$2C(s)-2S(s),$$

welche wir $A(s)$, $D(s)$ und $E(s)$ nennen wollen. Mit Annahme der Fresnel'schen Werthe von $C(s)$ und $S(s)$ habe ich die folgenden Werthe von $A(s)$ $D(s)$ und $E(s)$ berechnet[2]):

s.	$A(s)$.	$D(s)$.	$E(s)$.
0,0	+1,000	+1,000	0,000
0,1	+1,020	+0,989	+0,199
0,2	+1,080	+0,920	+0,391
0,3	+1,180	+0,820	+0,571
0,4	+1,318	+0,682	+0,728
0,5	+1,493	+0,507	+0,856
0,6	+1,700	+0,300	+0,942
0,7	+1,929	+0,071	+0,976
0,8	+2,169	−0,169	+0,949
0,9	+2,401	−0,401	+0,852
1,0	+2,601	−0,601	+0,685
1,1	+2,743	−0,743	+0,457
1,2	+2,802	−0,802	+0,186
1,3	+2,758	−0,758	−0,093
1,4	+2,609	−0,609	−0,339
1,5	+2,371	−0,371	−0,502
1,6	+2,084	−0,084	−0,545
1,7	+1,814	+0,186	−0,449
1,8	+1,630	+0,370	−0,233
1,9	+1,591	+0,409	+0,043
2,0	+1,713	+0,287	+0,291
2,1	+1,957	+0,043	+0,416

1) Die Zahlenwerthe von $A(s)$, $D(s)$ und $E(s)$ sind für negative Werthe von s dieselben wie für positive Werthe von s. Die Zeichen von $A(s)$ und $D(s)$ sind gleich für positive und negative Werthe von s; allein die Zeichen von $E(s)$ sind verschieden.

Digitized by Google

s.	$A(s)$.	$D(s)$.	$E(s)$.
2,2	+2,225	—0,225	+0,363
2,3	+2,398	—0,398	+0,149
2,4	+2,385	—0,385	—0,128
2,5	+2,186	—0,186	—0,322
2,6	+1,908	+0,092	—0,321
2,7	+1,719	+0,281	—0,120
2,8	+1,744	+0,256	+0,153
2,9	+1,969	+0,031	+0,306
3,0	+2,227	—0,227	+0,220
3,1	+2,308	—0,308	—0,039
3,2	+2,139	—0,139	—0,253
3,3	+1,869	+0,131	—0,226
3,4	+1,754	+0,246	+0,019
3,5	+1,912	+0,088	+0,236
3,6	+2,176	—0,176	+0,193
3,7	+2,249	—0,249	—0,064
3,8	+2,042	—0,042	—0,234
3,9	+1,809	+0,192	—0,105
4,0	+1,850	+0,150	+0,157
4,1	+2,111	—0,111	+0,197
4,2	+2,221	—0,221	—0,042
4,3	+2,018	—0,018	—0,208
4,4	+1,812	+0,189	—0,047
4,5	+1,930	+0,070	+0,184
4,6	+2,176	—0,176	+0,103
4,7	+2,126	—0,126	—0,150
4,8	+1,870	+0,130	—0,125
4,9	+1,879	+0,122	+0,131
5,0	+2,133	—0,133	+0,130
5,1	+2,132	—0,132	—0,124
5,2	+1,879	+0,121	—0,115
5,3	+1,903	+0,097	+0,135
5,4	+2,149	—0,149	+0,087
5,5	+2,070	—0,070	—0,150
∞	+2,000	0,000	0,000

Die erste Bemerkung, die sich bei Anschauung dieser Tafel darbietet, ist: dafs, bei wachsenden Werthen von s, die Zahlen $D(s)$ und $E(s)$ zu- und abnehmen,

Digitized by Google

dann das Zeichen wechseln, wachsen und abnehmen, dafs das Maximum der einen immer nahe zusammenfällt mit dem Verschwindungspunkt der andern; und dafs die Maximum-Werthe fast gleich sind in beiden (mit Rücksicht auf die allgemeine Abnahme der Zahlen bei Zunahme von s), so dafs diese Zahlen durch den Cosinus und Sinus eines und desselben Bogens, dessen Radius sich langsam verändert, vorgestellt werden können. Um dieſs zu erweisen setze man $D(s) = G(s).\cos\varphi(s)$; $E(s) = G(s).\sin\varphi(s)$, und bestimme die Werthe von $G(s)$ s und $\varphi(s)$ für jeden Werth von der Tafel. Dieſs geschieht leicht durch die Formeln:

$$G(s) = \sqrt{(D(s))^2 + (E(s))^2} \; ; \; tang\,\varphi(s) = \frac{E(s)}{D(s)}$$

Auf diese Weise ist die folgende Tafel gebildet, in welcher zur deutlicheren Wahrnehmung des Fortschreitens der Werthe von $\varphi(s)$ die Unterschiede derselben angegeben sind [1]):

s.	$G(s)$.	$\varphi(s)$.	Unterschied.
0,0	1,000	0° 0′	
0,1	1,000	11 28	11° 28′
0,2	1,000	23 5	11 37
0,3	0,999	34 52	11 47
0,4	0,997	46 52	12 0
9,5	0,993	59 21	12 29
0,6	0,988	72 15	12 54
0,7	0,979	85 51	13 36
0,8	0,963	100 8	14 17
0,9	0,943	115 15	15 7
1,0	0,909	131 15	16 0
1,1	0,869	148 26	17 11
1,2	0,822	166 53	18 27
1,3	0,762	187 2	20 9
1,4	0,696	209 7	22 5
1,5	0,622	233 31	24 24

Die Zahlenwerthe von $G(s)$ und $\varphi(s)$ sind gleich für positive und für negative Werthe s; das Zeichen von $G(s)$ ist immer positiv; allein $\varphi(s)$ hat gleiches Zeichen mit s.

Digitized by Google

s.	$G(s)$.	$\varphi(s)$.	Unterschied.
1,6	0,552	261° 12′	27° 41′
1,7	0,490	292 31	31 19
1,8	0,441	327 45	35 14
1,9	0,413	360° + 6 3	38 18
2,0	0,424	45 15	39 12
2,1	0,419	84 4	38 49
2,1	0,428	121 47	37 43
2,3	0,424	159 30	37 43
2,4	0,404	198 23	38 53
2,5	0,372	239 57	41 34
2,6	0,335	285 59	46 2
2,7	0,309	336 53	50 54
2,8	0,300	720° + 30 52	53 59
2,9	0,307	84 14	53 22
3,0	0,316	135 43	51 29
3,1	0,311	187 10	51 27
3,2	0,288	241 11	54 1
3,3	0,263	300 7	58 56
3,4	0,249	1080° + 4 22	64 15
3,5	0,252	69 30	65 8
3,6	0,261	132 30	63 0
3,7	0,256	194 31	62 1
3,8	0,235	259 52	65 21
3,9	0,218	331 16	71 24
4,0	0,217	1440° + 46 16	75 0
4,1	0,226	119 15	72 59
4,2	0,225	190 39	71 24
4,3	0,209	265 8	74 29
4,4	0,195	345 59	80 51
4,5	0,198	1800° + 69 14	83 15
4,6	0,204	149 37	80 23
4,7	0,195	230 0	80 23
4,8	0,180	316 15	86 15
4,9	0,180	2160° + 47 13	90 58
5,0	0,186	135 38	88 25
5,1	0,180	223 17	87 39
5,2	0,169	316 32	93 15
5,3	0,169	2520° + 54 25	97 53
5,4	0,173	149 33	95 8
5,5	0,166	244 55	95 22
∞	0,000		

Digitized by Google

Die Gleichförmigkeit im Fortschreiten der Werthe sowohl von $G(s)$ als von $\varphi(s)$ ist sehr merkwürdig, und macht es wahrscheinlich, dafs, obwohl die Functionen $D(s)$ und $E(s)$ auf so verschiedenem Wege aus $C(s)$ und $S(s)$ gebildet worden sind, und die Entstehungsweise von $C(s)$ und $S(s)$ kaum eine einfache Relation zwischen ihnen erlaubt, dennoch zwischen $G(s)$ und $\varphi(s)$ ein einfacher Ausdruck vorhanden seyn müsse. Macht man $\varphi(s)$ successiv gleich 0^0, 90^0, 180^0, 270^0 u. s. w., nimmt die entsprechenden Werthe von s und die Quadrate dieser Werthe, so erhält man die folgende Reihe:

Quadrant von $\varphi(s)$	Werth von s.	Werth von s^2.	Quadrant v. $\varphi(s)$.	Werth von s.	Werth von s^2.
0	0,00	0,00	16	3,94	15,5
1	0,73	0,53	17	4,06	16,6
2	1,27	1,61	18	4,18	17,5
3	1,63	2,56	19	4,31	18,6
4	1,88	3,53	20	4,42	19,6
5	2,12	4,50	21	4,53	20,6
6	2,36	5,60	22	4,64	21,5
7	2,57	6,60	23	4,75	22,5
8	2,74	7,50	24	4,85	23,5
9	2,91	8,49	25	4,95	24,5
10	3,09	9,5	26	5,06	25,5
11	3,25	10,6	27	5,15	26,6
12	3,40	11,6	28	5,24	27,5
13	3,53	12,5	29	5,34	28,5
14	3,67	13,5	30	5,44	29,6
15	3,81	14,5			

Die Werthe von s^2, welche den successiven Quadranten von $\varphi(s)$ entsprechen, wachsen recht gleichförmig um 1, ausgenommen in dem ersten Fall, wo der Anwuchs 0,5 beträgt. Diese Unterbrechung des Gesetzes ist nicht ohne Beispiel in der Physik. Ich erinnere nur an den Ausdruck für die Licht-Intensität, die durch ein

Digitized by Google

Gitter vor einer Linse erzeugt wird, nämlich $\left(\frac{\sin n\vartheta}{\sin\vartheta}\right)^2$, dessen erstes und gröfstes Maximum eintritt, wenn $\delta=0$, und dessen folgende Maxima nahezu eintreten, wenn $\vartheta=\frac{\pi}{2n}, \frac{3\pi}{2n}, \frac{5\pi}{2n}$, u. ff.

Die kleinen Unregelmäfsigkeiten in dem Fortschreiten dieser verschiedenen Zahlen entspringen, wie ich glaube, vermuthlich aus Unregelmäfsigkeiten in Fresnel's Berechnung der ursprünglichen Integrale. Vor einigen Jahren habe ich Fresnel's Tafel geprüft, und dabei ersehen, dafs man sich dieser zwar mit voller Sicherheit bedienen kann, doch aber eine abermalige vollständige Berechnung derselben nützlich seyn würde.

Setzt man nun für $1-2(C(s))^2-2(S(s)^2$ und $2C(s)-2S(s)$ die Ausdrücke $G(s)\cos\varphi(s)$ und $G(s)\sin\varphi(s)$, und erwägt, dafs $1+2(C(s))^2+2(S(s))^2 = 2-G(s)\cos\varphi(s)$, so wird der Ausdruck für die Licht-Intensität an dem Punkt der Netzhaut, dessen Ordinate b ist, im Fall das Auge zu weit vom Lichtpunkt absteht, ihn deutlich sehen zu können, folgender:

$$
\begin{aligned}
&2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right).\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)\\
&+G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right).\cos R.\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)\\
&+G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cc}{a}+g}\right).\sin R.\sin\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)\\
=&2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right).\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)\\
&+G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right).\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)-R\right\}
\end{aligned}
$$

Und ähnlicherweise wird, im Fall das Auge zu nahe für das deutliche Sehen jenes Punktes ist, der Ausdruck:

Digitized by Google

$$2-G\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}-g}\right)\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a'}-g}\right)$$
$$+G\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a'}-g}\right)\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda cb}\cdot\frac{cb}{a'}-g}\right)-R\right\}$$

wobei zu bemerken, dafs in dieser ganzen Untersuchung vorausgesetzt wird, man nehme die Quadratwurzel mit dem positiven Zeichen.

(Schlufs im nächsten Heft.)

V. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;* von *Michael Faraday.*

(Fortsetzung von S. 335.)

V. Einwirkung der Verdünnung auf die erregende chemische Kraft.

1969) Eine andere Art, auf die chemische Verwandtschaft dieser Elemente der Volta'schen Kette, der Metalle und Säuren, zu wirken, besteht darin, dafs man das Verhältnifs des anwesenden Wassers verändert. Eine solche Veränderung wirkt, wie es aus den einfachsten chemischen Versuchen bekannt ist, sehr mächtig auf die erfolgende Action, und daher war es, nach der chemischen Theorie, natürlich zu erwarten, dafs sie eine entsprechende Veränderung in der Volta'schen Säule hervorbringen werde. Die von Avogadro und Oersted i. J. 1823 beobachteten Erscheinungen stimmen mit einer solchen Erwartung; denn diese fanden, dafs wenn ein und dasselbe Metallpaar nach einander in starke und verdünnte Säure getaucht ward, in gewissen Fällen eine Umkehrung des Stromes stattfand [1]). Im J. 1828 führte

1) *Ann. de chim.* 1823, *T. XXII p.* 361.

Digitized by Google

De la Rive diese und ähnliche Fälle viel weiter, besonders bei Volta'schen Combinationen von Kupfer und Eisen mit Blei [1]). Im J. 1827 experimentirte Becquerel mit Einem Metall, Kupfer, getaucht mit seinen beiden Enden in eine Lösung von gleicher Substanz (Salz), aber *verschiedener Concentration* [2]); und i. J. 1828 machte De la Rive viele solche, meiner Meinung nach, sehr wichtige Versuche mit Einem Metall und Einer Flüssigkeit in verschiedenem Verdünnungszustande [3]).

1970) Die aus Erscheinungen dieser Art herzuleitenden Schlüsse schienen mir so kräftig, dafs ich die Thatsachen bis zu einer gewissen Ausdehnung verfolgte, und ich glaube, die allgemeinen Resultate sind wohl der Anführung werth. Verdünnung erhöht in den meisten Fällen die vorhandene Action; wie sie aber die elektromotorische Kraft des *bloſsen Contacts* erhöhen könnte, scheint mir nicht einleuchtend, wenn man nicht, wie zuvor (1874), in den verschiedenen Fällen, an den Contactpunkten genau diejenigen Einflüsse *voraussetzen* will, welche die früheren, durch Versuche ausgemittelten Resultate erforderlich machen.

1971) Die Form des angewandten Apparats war die schon beschriebene (1915) gebogene Röhre, Fig. 9 Taf. III (Bd. LII). Die zuvor für die Drähte, Röhre u. s. w. angegebenen Vorsichtsmafsregeln sind auch hier nützlich. Allein aufserdem sind noch andere nothwendig, wegen des aus der Verbindung des Wassers mit der Säure entstehenden Stroms, der lange zuvor von Becquerel beschrieben ward [4]), dessen Einflufs aber hier eine Erläuterung verlangt.

1972)

1) *Ann. de chim.* 1828, *T. XXXII p.* 234. (Ann. Bd. XV S. 122 ff.)

2) *Ibid.* 1827, *T. XXXV p.* 120.

3) *Ibid.* 1828, *T. XXXVII p.* 240. 241.

4) *Traité de l'électricité, II. p.* 81.

Digitized by Google

1972) Fig. 11 und 12 stellen die beiden angewandten Vorrichtungen von Flüssigkeiten dar. Der Theil unter *m*, in den Röhren, ist concentrirte Säure, der darüber, verdünnte. Wenn die Flüssigkeit Salpetersäure war und die Platindrähte wie in der Figur standen, und man zog das Ende des Drahts *D* über *m* herauf, oder schob ihn bis unter *m* hinein, so zeigten sich grofse Bewegungen am Galvanometer. Hielt man sie aber ruhig an irgend einen Ort, so verschwand der Strom ganz oder beinahe. Wenn ein Strom vorhanden war, ging er, durch die Flüssigkeit hin, von der schwachen zur starken Säure.

1973) War die Röhre wie Fig. 11 vorgerichtet, blofs mit Wasser oder verdünnter Säure an einer Seite, und die Drähte wurden nicht mehr als ein Drittel-Zoll eingetaucht, so waren die Wirkungen sehr schwach, besonders, wenn, durch eine kleine Bewegung des einen Platindrahts, die Säuren bei *m* mit einander vermischt wurden, so dafs der Uebergang von der schwachen zur starken ein allmäliger war, statt ein plötzlicher. In solchen Fällen war, selbst wenn die Drähte horizontal in der Säure bewegt wurden, die Wirkung so schwach, dafs sie sich kaum wahrnehmen und nicht mit dem später zu beschreibenden chemischen Effect verwechseln liefs. Um noch sicherer eine solche Strömung zu vermeiden, wurde statt des Wassers eine verdünnte Säure angewandt. Auch wurden nach jedem Versuche die Röhren geleert, gewaschen und wieder mit frischer Säure vorgerichtet, damit nicht das bei einem Versuch gelöste Metall das nächstfolgende Resultat verunreinige.

1974) Zuweilen gebrauchte ich die Röhre mit der verdünnten Säure blofs an einer Seite, Fig. 11, und zuweilen die mit der verdünnten Säure an beiden Seiten, Fig. 12, die erste will ich No. 1, die andere No. 2 nennen.

Digitized by Google

1975) Zur Erläuterung des allgemeinen Resultats will ich einen besonderen Fall beschreiben. Bei Anwendung der Röhre No. 1 mit starker und verdünnter Salpetersäure [1]) und zwei Kupferdrähten war der Draht in der verdünnten Säure sehr positiv gegen den in starker, sowohl anfangs als hernach. Bei Anwendung der Röhre No. 2 konnte die Galvanometer-Nadel dauernd in jeder der beiden Richtungen erhalten werden, blofs indem man gleichzeitig den einen Draht hob und den andern senkte, so dafs ersterer in die schwache, letzterer in die starke Säure kam, der erstere war immer der positive.

1976) Bei Wiederholung des Versuchs mit Platin, Gold oder selbst Palladium, statt des Kupfers, war kaum eine Wirkung sichtbar (1973).

1977) *Starke und verdünnte Salpetersäure.* — Folgende Metalle geben in dieser Säure die oben (1975) beim Kupfer beschriebenen Resultate in sehr starkem Grade: Silber, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Das Metall in der schwachen Säure ist positiv gegen das in der starken. Silber ist sehr veränderlich, und oft kehrt sich nach einiger Zeit der Strom plötzlich um, so dafs der Draht in der starken Säure positiv wird; dieser Zustand geht wieder in den früheren zurück, so dafs der Draht in der schwachen Säure positiv wird. Mit Zinn, Kadmium und Zink tritt rasch eine heftige Wirkung ein, die alles durch einander mischt. Eisen und Blei zeigen die Abwechslungen des Zustandes in der Röhre No. 2 so schön als Kupfer (1975).

1978) *Starke und verdünnte Schwefelsäure.* — Ich mischte 49 Gwth. Vitriolöl mit 9 Gwth. Wasser, was eine Schwefelsäure mit 2 At. Wasser giebt, und schich-

1) Die verdünnte Salpetersäure bestand aus 3 Vol. starker und 2 Vol. Wasser.

Digitized by Google

tete diese in der Röhre No. 1 (1974) mit der starken Säure. Allein da dieser Verdünnungsgrad im Vergleich mit einem höheren eine sehr geringe Wirkung mit dem Eisen gab, so goſs ich starke Säure in die Röhre und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, mit der Vorsicht, es vor dem Versuch umzurühren und erkalten zu lassen (1973).

1979) Beim Eisen war der Draht in der schwächeren Säure stark positiv gegen den in der stärkeren. Mit Kupfer war, was Richtung des Stroms betrifft, das Resultat dasselbe, der Betrag desselben aber gering. Beim Silber, Kadmium oder Zink war der Unterschied entweder sehr klein oder unstät oder Null, so daſs im Vergleich zu den früheren Fällen die elektromotorische Action der starken und schwachen Säure aufgewogen zu seyn schien. Beim Blei und Zinn war der Draht in der *starken* Säure *positiv* gegen den in der schwachen, die Wirkung also umgekehrt wie beim Eisen oder Kupfer.

1980) *Starke und schwache Salzsäure.* — Ich goſs von der stärksten Salzsäure in die Röhre No. 1 und that in dem einen Schenkel etwas Wasser darauf, dasselbe ein wenig umrührend (1973). Beim Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in der *stärkeren* Säure *positiv* und der Strom in den meisten Fällen kräftig. Beim Eisen war der Draht in der stärkeren Säure anfangs positiv; allein kurz darauf wurde der in der schwachen Säure positiv und blieb es. Mit Palladium, Gold und Platin erfolgten kaum merkbare Wirkungen.

1981) *Starke und schwache Aetzkalilösung.* — Beim Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Kadmium und Zink war der Draht in starker Lösung positiv, beim Eisen schwach, beim Kupfer ziemlich stark (30° bis 35° Ablenkung) und bei den übrigen Metallen sehr stark. Silber, Palladium, Gold und Platin geben bloſse Anzeigen (1973).

So stehen also Kali und Salzsäure in mehren Be-

Digitized by Google

ziehungen im Gegensatz zur Salpetersäure und Schwefelsäure. In Bezug auf die Salzsäure und vielleicht selbst auf die Kalilösung mufs jedoch eingeräumt werden, dafs sie, selbst im concentrirtesten Zustande, nicht ganz vergleichbar sind mit der Salpeter- und Schwefelsäure im concentrirten Zustande, sondern mehr mit diesen Säuren in etwas verdünnterem Zustande (1985).

1982) In Bezug auf die vielen Umkehrungen (*changes*) bei starker und schwacher Säure, weifs ich, kann man sagen, sie seyen Folge entsprechender Veränderungen in der Contactkraft; allein diefs heifst wegen der Theorie mit den Erscheinungen und mit der chemischen Kraft tauschen (1874. 1956. 1985. 2006. 2014. 2063). Oder es könnte auch behauptet werden, die Contactkraft zwischen den Lösungen und Metallflächen bringe, als verschieden, auch verschiedene Wirkungen hervor; allein diefs heifst, die Wirkung, der *Zeit* nach, vor die Ursache setzen. Bei der Willkühr, den Punkt der Wirksamkeit von den Metallen auf die Flüssigkeiten, oder von einem Ort auf einen andern erforderlichen zu verlegen, ist es jedenfalls hohe Zeit, eine scharfe Bestimmung hinsichtlich der wirksamen Punkte (1808) zu geben. Für jetzt ist es, wegen dieser Unsicherheiten und Veränderlichkeiten schwierig, die Contacttheorie durch ein aus der Erfahrung entlehntes Argument zu ergreifen, und in dieser Beziehung steht sie im sonderbaren Widerspruch mit dem bestimmten Ausspruch, welchen die chemische Theorie über den Ort der Wirkung giebt.

1983) Alle vorhin beschriebenen Veränderungen sind vereinbar mit der aufserordentlichen Mannigfaltigkeit der chemischen Action unter verschiedenen Umständen, scheinen mir aber äufserst unverträglich mit der Einfachheit, die eine Contactkraft haben müfste; sie gestatten überdiefs eine sogar gröfsere Variation, welche die Gründe

Digitized by Google

für die eine Ansicht und gegen die andere noch bündiger machen.

1984) Wenn sonach ein Contact-Physiker sagte, es seyen nur die stärksten Säuren, welche die Metalle negativ machten, und darum sey diefs der Fall bei Salpetersäure und Schwefelsäure (1977. 1978), nicht aber bei Salzsäure und Kali (1980. 1981), so ist das folgende Resultat die Antwort darauf. Eisen in *verdünnter Salpetersäure*, bestehend aus einem Volum starker Säure und zwanzig Wasser, ist *positiv* gegen Eisen in starker Säure oder in einer Mischung von einem Volum starker Säure mit einem, oder mit drei und selbst mit fünf Volumen Wasser. Auch Silber ist in der schwächsten dieser Säuren positiv gegen Silber in einer der vier concentrirten.

1985) Oder wenn man, die Hinstellung dieser Resultate abändernd, sagte, die Verdünnung der Säure an dem einen Contact strebe *immer* dahin, diesem eine gewisse, *verhältnifsmäfsige* elektromotorische Kraft zu geben, und daher komme diese Kraft in Thätigkeit, sobald man an der einen Seite mehr als an der anderen verdünne: wie geschähe es denn, dafs der Effect der Verdünnung bei Salzsäure und Kalilösung der umgekehrte von dem ist, der bei Salpetersäure und Eisen oder Silber eintritt (1977. 1984). Oder wenn man, um *diese Schwierigkeit* zu vermeiden, annähme, dafs jeder Elektrolyt für sich betrachtet werden müsse, die Salpetersäure für sich und die Salzsäure für sich, damit jede, in der Richtung der durch die Verdünnung bewirkten Veränderung, verschieden sey: wie lassen sich denn die folgenden Resultate mit einer einzelnen Säure erklären?

1986) Ich bereitete mir vier Salpetersäuren, *A* eine sehr starke, *B* aus einem Volum von *A* und einem Volum Wasser, *C* aus einem Volum von *A* und drei Volumen Wasser, *D* aus einem Volum von *A* und zwanzig Volumen Wasser. Mit diesen Säuren und einem Me-

Digitized by Google

talle experimentirend, fand ich, dafs Kupfer in *C* positiv gegen Kupfer in *A* oder *D* war. Es war nicht der *erste* Zusatz des Wassers zu der starken Säure, welche diese sonderbare Erscheinung hervorbrachte, denn Kupfer in der *B*-Säure war positiv gegen Kupfer in der starken *A*-Säure, allein negativ gegen die schwache *D*-Säure. Die Negativität dieses Metalls in der stärkeren Salpetersäure hängt also nicht von deren Concentrationsgrad ab.

1987) Blei bietet dieselben schönen Erscheinungen dar. In der *C*-Säure ist es positiv gegen Blei in der *A*- oder der *B*-Säure; in der *B*-Säure ist es positiv gegen Blei in der stärksten und negativ gegen Blei in der schwächsten Säure.

1988) Ich nahm auch drei Schwefelsäuren, *E* starkes Vitriolöl, *F* aus einem Volum von *E* und zwei Volumen Wasser, *G* aus einem Volum von *E* und zwanzig Volumen Wasser.

Blei in *F* war gut *negativ* gegen Blei in *E* oder *G*. Auch Kupfer in *F* war negativ gegen Kupfer in *E* oder *G*; allein in geringerem Grade. So haben wir also zwei Fälle, in denen ein Metall in Säuren von gewisser Stärke *negativ* ist gegen dasselbe Metall in derselben, aber schwächeren oder stärkeren Säure. Zuletzt gebrauchte ich Platindrähte in allen diesen Fällen, um die aus der Verbindung der Säure mit dem Wasser entspringende Störung zu vermeiden (1973); allein die Resultate waren dann sogleich Null, zeigend, dafs die Erscheinungen nicht so erklärt werden konnten.

1989) Um die Verwicklung noch verwickelter für die Contacttheorie zu machen, haben wir fernere Beispiele, wo bei derselben Säure im concentrirten und verdünnten Zustand einige Metalle positiv sind in der starken Säure, und andere in der schwachen. So war Zinn in der stärksten Schwefelsäure *E* (1988) positiv gegen Zinn in der mäfsigen *F*- und schwachen *G*-Säure; und

Digitized by Google

Zinn in der mäfsigen Säure *F* war positiv gegen Zinn in *G*. Eisen dagegen war in der starken Säure *E* negativ gegen Eisen in den schwächeren Säuren *F* und *G*, und in der mittleren Säure *F* war es negativ gegen dasselbe Metall in *G*.

1990) Um deutlicher einzusehen, was die Contacttheorie hier zu thun habe, will ich den Fall durch eine Figur erläutern. Es sey Fig. 13 eine Kette von Metall und Schwefelsäure. Ist *A* ein Bogen von Kupfer oder Eisen und *BC* starkes Vitriolöl, so wird kein Strom statthaben, auch wenn *BC* schwache Säure ist, wird diefs der Fall seyn; wenn aber bei *B* starke und bei *C* schwache Säure, wird ein Strom durch *ACB* kreisen. Ist das Metall *A* Silber, so ist es eben so indifferent gegen starke und gegen schwache Säure als Eisen, in Bezug auf Erzeugung eines Stroms; allein überdiefs ist es indifferent mit starker Säure bei *B* und schwacher bei *C*. Wenn nun die Verdünnung des Elektrolyten an einer Stelle, z. B. *C*, die elektromotorische Contactkraft daselbst, bei Anwesenheit von Eisen oder Kupfer, so erhöht hat, dafs der durch Versuch gefundene Strom erzeugt wird, so müfste man doch (übereinstimmend mit einer vernünftigen Beschränkung der Voraussetzungen bei der Contacttheorie) erwarten, dafs Silber dieselbe Wirkung gebe; allein es war keine vorhanden. Besteht das Metall *A* aus Blei oder Zinn, so wird die Schwierigkeit noch gröfser; denn wiewohl bei starker oder schwacher Säure für sich kein Strom vorhanden ist, so entsteht doch einer auf Verdünnung bei *C*; allein nun mufs man voraussetzen, dafs Verdünnung die Contactkraft nicht *verstärke*, sondern *schwäche*, denn der Strom hat umgekehrte Richtung.

1991) Diese successiven Veränderungen können auch nicht einer von der *Ordnung der Metalle* abhängigen allmäligen Progression in dem Effect der Verdünnung zugeschrieben werden. Denn gesetzt, Verdünnung wäre

Digitized by Google

für die elektromotorische Kraft des Contacts einer Säure mit einem Metall *günstiger* in *dem Maafse*, als die Metalle in einer gewissen Ordnung, z. B. der ihrer Wirksamkeit in der Volta'schen Säule, ständen, so würde zwar eine solche Annahme die stufenweise Abnahme des Effects vom Eisen zum Kupfer, und vom Kupfer zum Silber, zu erklären scheinen; allein man würde nicht erwarten, dafs die umgekehrten oder die an der andern Seite von Null liegenden Effecte erscheinen, wenn man zu solchen Metallen, wie Blei und Zinn (1979. 1989) zurückgeht, vielmehr diese beim Platin und Gold vermuthen, die indefs keine Resultate der Art geben (1976. 1988). Um die Verwicklung noch mehr zu erhöhen, scheint es, nach dem, was zuvor angegeben wurde, dafs bei einem Wechsel der *Säuren* die Ordnung wieder verändert werden müfste (1981), ja, dafs bei derselben Säure, bei blofser Veränderung des Verhältnisses der Verdünnung, eine solche Veränderung in der Ordnung vorgenommen werden müfste (1986. 1988).

1992) So erhellt demnach, wie zuvor bemerkt (1982), dafs die Theorie der elektromotorischen Contactkraft, wenn sie auf die Thatsachen angewandt werden soll, sich nach jeder Aenderung der chemischen Action biegen und schmiegen mufs; und überdiefs zeigen sich, bei jeglicher Varietät von chemischer Action, activer oder inactiver, in keinem Fall Erscheinungen, die von activer Ausübung chemischer Kraft unabhängig wären.

1993) Da Verdünnung und Concentration auf die Beziehung verschiedener Theile desselben Metalls zu einer Säure so mächtig einwirkt, indem sie den einen Theil entweder positiv oder negativ gegen den andern macht, so hielt ich es für wahrscheinlich, dafs eine blofse Aenderung in der Concentration des Elektrolyten die Ordnung, welche die Metalle in Säuren oder anderen Lösungen von gleichmäfsiger Concentration befolgen, verändern könnte. Ich schritt daher zu Versuchen über die-

Digitized by Google

sen Gegenstand, indem ich zwei Metalle, Zinn und Blei, durch das Galvanometer combinirte (1915), die elektrolytische Lösung in die Röhre No. 1 that, stark in den einen, und schwach in den andern Schenkel, die Drähte gleichzeitig eintauchte, Zinn in die starke, Blei in die schwache Lösung, und, nach Beobachtung des Effects, die Drähte wieder säuberte, die Flüssigkeit wieder vorrichtete und die Drähte wieder eintauchte, das Zinn in der schwachen, das Blei in der starken Lösung. Schon De la Rive hat angegeben [1]), dafs bei Anwendung starker und schwacher Schwefelsäure Umkehrungen vorkommen. Ich konnte dieselben nicht erhalten, wenn dafür gesorgt war, die Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit zu vermeiden (1918). Im Allgemeinen ist jedoch die Angabe richtig, wenn man sie auf eine andere Säure anwendet, und ich glaube der Beweis ist in Bezug auf die grofse Frage vom Contact oder chemischer Action sehr wichtig.

1994) *Zwei Metalle in starker und schwacher Kalilösung.* — Zink war positiv gegen Zinn, Kadmium oder Blei, es mochte in der starken oder schwachen Lösung seyn. Zinn war positiv gegen Kadmium, sowohl in schwacher als starker Lösung. Kadmium war positiv gegen Blei, in beiden Fällen, am meisten jedoch in starkem Alkali. So brachte also zwar die Concentration der Lösung *Unterschiede im Grade* aber keine *Umkehrung* in der Ordnung der Metalle hervor.

1995) *Zwei Metalle in schwacher und starker Schwefelsäure.* — Kadmium war positiv gegen Eisen und Zinn in beiden Fällen. Zinn war auch positiv gegen Eisen, Kupfer und Silber; und Eisen war positiv gegen Kupfer und Silber, auf welcher Seite die Metalle auch seyn mochten. So konnte keins der geprüften Metalle dahin gebracht werden, eine andere Stelle einzunehmen, als es in der Säure von gleichmäfsiger Stärke besafs. Jedoch

1) *Ann. de chim.* 1828, *XXXVII p.* 240.

Digitized by Google

fanden sich grofse Unterschiede in dem Grade; so war Eisen in starker Säure nur wenig positiv gegen Silber in schwacher Säure; allein in schwacher Säure war Eisen sehr positiv gegen Silber in starker Säure. Gewöhnlich war das sogenannte positive Metall am positivsten in der schwachen Säure; doch war diefs nicht der Fall mit Blei, Zinn und Zink.

1996) *Zwei Metalle in schwacher und starker Salpetersäure.* — Hier brachte die Concentration der Säure eine so grofse Veränderung hervor, dafs nicht blofs Unterschiede im Grade, sondern auch die auffallendsten Umkehrungen in der Ordnung der Metalle eintreten. Wenn z. B. Eisen und Silber sich in der Röhre No. 2 befanden, so war das Metall in der schwachen Säure, was für eins es auch seyn mochte, immer positiv gegen das in der starken. Man braucht nur das eine zu heben und das andere zu senken, um jegliches nach Belieben positiv zu machen (1975). Kupfer in der schwachen Säure war positiv gegen Silber, Eisen, Blei oder Zinn in starker Säure. Eisen in schwacher Säure war positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Zink oder Zinn in starker Säure. Blei in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Zink und Eisen in starker Säure. Silber in schwacher Säure war positiv gegen Eisen, Blei, Kupfer und, obwohl schwach, selbst gegen Zinn in starker Säure. Zinn in schwacher Säure war positiv gegen Kupfer, Blei, Eisen, Zink und Silber, und entweder neutral oder wenig positiv gegen Kadmium in starker Säure. Kadmium in schwacher Säure ist, wie sich erwarten liefs, sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zinn und, obwohl mäfsig, gegen Zink in starker Säure. In der starken Säure ist das Kadmium schwach positiv gegen Silber, Kupfer und Eisen in schwacher Säure. Zink in schwacher Säure ist sehr positiv gegen Silber, Kupfer, Blei, Eisen Zinn und Kadmium in starker Säure; in star-

Digitized by Google

ker Säure ist es etwas positiv gegen Silber und Kupfer in schwacher Säure.

1997) So erfolgen demnach in Ketten mit dieser Säure, blofs vermöge der Verdünnung derselben, wundervolle Umkehrungen in der Reihe der Metalle, so dafs von den fünf Metallen: Silber, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, ein jedes positiv oder negativ gegen die andern gemacht werden kann, ausgenommen Silber positiv gegen Kupfer. Die Ordnung dieser fünf Metalle kann demnach in derselben Säure blofs durch die Verdünnung auf hundertfältige Weise verändert werden.

1998) Gleiches gilt von den beiden Gruppen aus vier Metallen: Zink, Zinn, Kadmium, Blei, und Zink, Zinn, Eisen und Blei. Jedes Metall kann, durch Verdünnung der Säure, positiv oder negativ gegen die drei andern derselben Gruppe gemacht werden.

1999) Allein die Beispiele von Veränderungen lassen sich rücksichtlich der widerstreitenden Theorien noch mehr verstärken als bisher; denn man kann *dieselben* Metalle in *derselben* Säure von *derselben Stärke an beiden Seiten* in ihrer Ordnung versetzen, so wie die chemische Action der Säure auf jedes besondere Metall durch Verdünnung in gröfserem oder geringerem Grade abgeändert wird.

2000) Eine Volta'sche Combination von Eisen und Silber wurde, mit beiden Metallen zugleich, in dieselbe starke Salpetersäure getaucht. Im ersten Augenblick war das Eisen positiv, im Moment hernach wurde das Silber positiv und blieb es. Eine ähnliche Combination von Eisen und Silber wurde in schwache Salpetersäure getaucht; das Eisen war sogleich positiv und blieb es. Mit Eisen und Kupfer wurden dieselben Resultate erhalten.

2001) Diefs sind also Fälle *letzlich* eintretender Um-

Digitized by Google

kehrungen dieser Art (1999); allein da das Eisen kurz nach seiner Eintauchung in die starke Salpetersäure einen Zustand erlangt, welchen es wahrscheinlich in der schwachen Säure nicht annimmt (1843. 1951. 2033), und man sagen kann, die Wirkung auf das Eisen in seinen *gewöhnlichen* Zustand gehe dahin, es, sowohl in starker als schwacher Säure, positiv gegen Silber und Kupfer zu machen, so wollen wir nicht auf diese Thatsache pochen, sondern uns nach andern Metallen umsehen.

2002) Bei Combination von *Silber* und *Nickel* in schwacher Salpetersäure war das Nickel positiv; in starker war das Nickel im ersten Moment auch noch positiv; allein zuletzt ward das Silber positiv. Das Nickel verlor seine Ueberlegenheit durch den Einfluſs der einhüllenden Schicht (1918). Wegen dieses Umstandes, der leicht übersehen werden kann, erfüllt dieser Fall nicht die (1999) aufgestellte Bedingung.

2003) *Kupfer* und *Nickel*, in starke Salpetersäure getaucht, ergaben im ersten Moment das Kupfer positiv. Bei Kupfer und Nickel in verdünnter Salpetersäure war das Nickel schwach, doch deutlich positiv gegen Kupfer. Bei *Zink* und *Kadmium* in starker Salpetersäure war das Kadmium stark positiv gegen Zink; in verdünnter Salpetersäure war dagegen das Zink sehr positiv gegen Kadmium. Diese Fälle halte ich für sehr schön und untadelhaft (1999).

2004) So liefert die Salpetersäure, wenn sie als elektrolytischer Leiter in Volta'schen Ketten angewandt wird, eine höchst wundervolle Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und ihre Verschiedenheit, in den Verdünnungs-Erscheinungen, von Schwefelsäure (1995) oder Kali (1994), verbunden mit vielen früheren Thatsachen und Argumenten, strebt zu zeigen, daſs die elektromotorische Kraft in einer Kette nicht hervorgeht aus einer allgemeinen

Digitized by Google

Kraft, welche den Körpern mehr klassenweise, denn als Individuen angehörte, und die für die Contactkraft angenommene Einfachheit besäfse, sondern aus einer, welche alle die *bekannten* Verschiedenartigkeiten der chemischen Kraft besitzt.

2005) Die Thatsache, dafs von vier oder fünf Metallen ein jedes, selbst Silber und Zinn, die doch so verschieden sind, positiv oder negativ gegen die übrigen gemacht werden kann (1997. 1998) scheint mir die Wahrscheinlichkeit auszuschliefsen, dafs der Contact dieser Metalle irgend einen Antheil daran habe, und wenn dem so ist, so kann er auch in keiner andern Combination wirksam seyn, und was in dieser Beziehung aus früheren Versuchen gefolgert worden (1829. 1833) wird durch die gegenwärtigen bestätigt.

2006) Oder wenn man die Scene verändert und sagt, es sey der *Contact* der Säuren oder Lösungen, die, durch Verdünnung an der einen Seite, diese mannigfaltigen Veränderungen hervorbringen (1874. 1982. 1991. 2014): wie *äufserst unwahrscheinlich* müfste dann ein solcher Contact für die zalreiche Klasse von starren Leitern seyn (1869. 1867); und, um der Voraussetzung einen Schein von Stütze zu geben, wo ist ein Fall, dafs solcher Contact (gesondert von chemischer Kraft) solche Ströme hervorbringe?

2007) Dafs durch die bloſse Verdünnung an der einen Seite keine Aenderung der Contactkraft erfolge (2006), zeigt sich auch, wenn man eine solche Veränderung macht; allein Metalle anwendet, die in dem angewandten Elektrolyten unwirksam sind. Wenn z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure an der einen Seite verdünnt, und die starke oder schwache Seite durch Platin oder Gold (1976) verknüpft werden, so ist kein Strom merklich, oder ein so schwacher, dafs er nicht zu beachten ist.

2008) Einen noch strengeren Beweis liefert folgendes Resultat. Ich füllte die Röhre Fig. 11 (1972) von

Digitized by Google

A bis *m* mit starker Lösung von gelben Schwefelkalium (1812) und von *m* bis *B* mit einem Gemisch von einem Volum der starken Lösung und sechs Volumen Wasser. Die Enden wurden dann mit Platin oder Eisen in verschiedener Weise verknüpft; und wenn man sie gegen den Effect der ersten Eintauchung schützte, auch die erste kurze Negativität des Eisens (2049) aufser Acht liefs, waren die Effecte folgende. Als Platin sich in *A* und *B* befand, war das in *A* oder der starken Lösung sehr schwach positiv, eine bleibende Ablenkung von 2° hervorbringend. Mit Eisen in *A* und *B* wurde dasselbe Resultat erhalten. Platin in *A* und Eisen in *B* machte das Platin positiv gegen das Eisen, etwa 2°. Nicht also blofs der Contact zwischen Eisen und Platin bedeutete nichts, sondern auch der Contact der starken und schwachen Lösung dieses Elektrolyten mit Eisen oder Platin war unwirksam einen Strom zu erregen. Der Strom war constant, aber sehr schwach, und entsprach offenbar der gegenseitigen Lage der starken und schwachen Lösung; wahrscheinlich rührt er von deren allmäligen Vermischung her.

2009) Die Resultate bei der Verdünnung eines Elektrolyten, der fähig ist, auf die mit ihm zur Bildung einer Volta'schen Kette angewandten Metalle zu wirken, können in einigen Fällen davon abhängen, dafs die Säure ein besserer Elektrolyt wird. Es scheint und läfst sich nach der chemischen Theorie erwarten, dafs jeglicher Umstand, der die Flüssigkeit zum kräftigeren chemischen Agens und besseren Elektrolyten macht (was letzteres eine rein chemische und keine Contact-Relation ist), die Entstehung eines bestimmten Stroms begünstigt. Was auch die Ursache der Verdünnungswirkung sey, so zeigen doch die Resultate, wie werthvoll die Volta'sche Kette als Erforscherin der Natur der chemischen Verwandtschaft ist (1959).

Digitized by Google

VI. Verschiedenheiten in der Reihenfolge der metallischen Elemente der Volta'schen Ketten.

2010) Eine andere Klasse experimenteller Beweise in Betreff der grofsen Frage über den Ursprung der Kraft in der Volta'schen Batterie liefert die Betrachtung der verschiedenen Reihenfolge, in welcher die Metalle als Elektromotore erscheinen, wenn sie mit verschiedenen erregenden Elektrolyten verknüpft werden. Die Metalle werden gewöhnlich in eine gewisse Reihe gestellt, und man pflegt zu sagen, dafs in solcher Reihe ein jedes Metall gegen alle darüberstehenden negativ und gegen alle darunter befindlichen positiv sey, wie wenn (und in der That man ist davon überzeugt) sie eine gewisse directe Kraft mit einander besitzen. Allein i. J. 1812 hat Davy Umkehrungen dieser Reihe beim Eisen und Kupfer nachgewiesen (943) [1]), und i. J. 1828 zeigte De la Rive viele Umkehrungen in verschiedenen Fällen (1877) [2]), namentlich einen starken Gegensatz in der Reihenfolge gewisser Metalle in starker und verdünnter Salpetersäure [3]), auch bestätigte er Marianini's Resultat auf's Deutlichste, indem er sagt, jede Reihenfolge gelte nur für die zu den Versuchen angewandte Flüssigkeit [4]).

2011) Ich habe diesen Gegenstand bei mehren Lösungen verfolgt, mit Beachtung der zuvor angeführten Vorsichtsmafsregeln (1917 etc.), und finde, dafs keine einfache Reihenfolge der bezeichneten Art haltbar ist. So ist, in starker Salpetersäure, Nickel negativ gegen Antimon und Wismuth, in verdünnter Salpetersäure aber positiv gegen beide. In starker Salzsäure ist es positiv gegen Antimon und negativ gegen Wismuth; in verdünn-

1) *Elements of chemical phylosophy, p.* 149.

2) *Annales de chimie*, 1828, *XXXVII. p.* 292.

3) *Ibid. p.* 235.

4) *Ibid. p.* 243.

Digitized by Google

ter Schwefelsäure positiv gegen Antimon und Wismuth; in Kalilösung negativ gegen Wismuth und Antimon; in farbloser und in gelber Schwefelkaliumlösung sehr negativ gegen Wismuth und Antimon.

2012) Zur ferneren Erläuterung dieses Gegenstandes gebe ich hier die Reihenfolge von zehn Metallen in sieben Lösungen.

Verdünnte Salpetersäure.	Verdünnte Schwefelsäure	Salzsäure.	Starke Salpetersäure.
1) Silber	1) Silber	3) Antimon	5) Nickel
2) Kupfer	2) Kupfer	1) Silber	1) Silber
3) Antimon	3) Antimon	5) Nickel	3) Antimon
4) Wismuth	4) Wismuth	4) Wismuth	2) Kupfer
5) Nickel	5) Nickel	2) Kupfer	4) Wismuth
6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen	6) Eisen
7) Zinn	8) Blei	8) Blei	7) Zinn
8) Blei	7) Zinn	7) Zinn	8) Blei
9) Kadmium	9) Kadmium	9) Kadmium	10) Zink
10) Zink	10) Zink	10) Zink	9) Kadmium

Aetzkalilösung.	Farblose Schwefelkalium-Lösung.	Gelbe Schwefelkalium-Lösung.
1) Silber	6) Eisen	6) Eisen
5) Nickel	5) Nickel	5) Nickel
2) Kupfer	4) Wismuth	4) Wismuth
6) Eisen	8) Blei	3) Antimon
4) Wismuth	1) Silber	8) Blei
8) Blei	3) Antimon	1) Silber
3) Antimon	7) Zinn	7) Zinn
9) Kadmium	2) Kupfer	9) Kadmium
7) Zinn	10) Zink	2) Kupfer
10) Zink	9) Kadmium	10) Zink

2013 Die verdünnte Salpetersäure bestand aus einem Volum starker Säure und sieben Volumen Wasser; die verdünnte Schwefelsäure aus einem Volum starker Säure und einem Volum Wasser. Die starke Salpetersäure war rein und vom spec. Gewicht 1,48. Starke und schwa-

Digitized by Google

schwache Kalilösung gaben dieselbe Ordnung. Das gelbe Schwefelkalium bestand aus einem Volum starker Lösung (1812) und fünf Volumen Wasser. Die Metalle sind nach der Ordnung numerirt, welche sie in der verdünnten Salpetersäure befolgen, um durch den Vergleich dieser Zahlen in den andern Kolumnen zu zeigen, wie stark sie von dieser gemeiniglich angenommenen Ordnung abweichen. Eisen ist mit eingeschlossen, aber nur in seinem gewöhnlichen Zustand. Die für dasselbe in Salpetersäure angegebene Stelle ist die, welche es bei erster Eintauchung besitzt, nicht die, welche es späterhin erlangt.

2014) Die Versetzungen scheinen höchst aufserordentlich, so aufserordentlich, wie die durch Verdünnung erfolgenden (2005). Sie zeigen, dafs für flüssige Leiter, oder selbst für Säuren, Alkalien u. s. w., als besondere Klassen solcher Leiter, abgesehen von deren rein chemischen Beziehungen, keine allgemeine Regel (*general ruling influence*) vorhanden ist. Wie kann aber die Contacttheorie diese Resultate erklären? Um solchen Thatsachen zu begegnen (*meet*) mufs sie sich in der ungewöhnlichsten Weise schmiegen, allen Windungen der Schnur von Thatsachen folgen (1874. 1956. 1992. 2006. 2063), und dennoch kann sie niemals einen Fall zeigen, wo durch Contact allein, d. h. ohne chemische Action, ein Strom erzeugt wird.

2015) Wie einfach repräsentirt andererseits die chemische Theorie von der Erregung des Stroms die Thatsachen; so weit wir sie bis jetzt verfolgen können gehen sie Hand in Hand. Ohne chemische Action ist kein Strom; während der Einflufs der strengsten Fälle von *Contact*, wie von Silber und Zinn mit einander (1997), nichts bedeutet in dem Resultat. Zur ferneren Bestätigung steigt nicht, sondern sinkt die durch den Contact der Körper erzeugte erregende Kraft, so wie die chemischen Actionen abnehmen oder sich erschöpfen. Das erfolgende

Digitized by Google

Resultat ist in der Wirkung der erzeugten einhüllenden Flüssigkeit deutlich sichtbar (1918. 1953. 1966.).

2016) Sonach sollte, wie schon De la Rive gesagt, jede Reihefolge der Metalle, nur für die angewandte erregende Flüssigkeit construirt werden. Ferner sollte ein Nullpunkt in der Reihe angegeben werden; denn da die elektromotoriche Kraft sowohl an der Anode als an der Kathode (2040. 2052), als an beiden liegen kann, so müfste diejenige Substanz (wenn es eine giebt) welche durchaus ohne erregende Kraft ist, den Nullpunkt bilden. Folgende Reihe von einigen Metallen und anderen Substanzen, in Bezug auf Salzsäure, kann als Erläuterung dienen:

Bleihyperoxyd
Manganhyperoxyd
Eisenoxyd
GRAPHIT
Rhodium
Platin
Gold
Antimon
Silber
Kupfer
Zink.

Hierin ist Graphit die neutrale Substanz. Die mit schrägen Lettern angeführten Substanzen sind thätig an der Kathode, die mit stehenden Lettern sind es an der Anode. Die oberen sind daher negativ gegen die unteren. Um solche Reihen so vollständig zu machen als im Kurzen erforderlich seyn wird, müfsten Zahlen, welche vom Nullpunkt abgerechnet, die relative erregende Kraft ausdrückten, den Substanzen hinzugefügt werden.

(Schlufs im nächsten Heft.)

Digitized by Google

VI. *Thermochemische Untersuchungen;* *von H. Hefs.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus dem *Bullet. scientif. de l'acad. de St. Petersb.*)

(Fortsetzung von Bd. LII S 114.)

78) Aufser der so eben erörterten Frage über die Constitution des sauren schwefelsauren Kalis giebt es eine andere, die, glaube ich, hier am Platz ist. Es fragt sich nämlich, ob die Sauerstoffsäuren, welche sich im Hydratzustande befinden, als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen. Zufolge dieser Theorie, die man Davy verdankt, und die Dulong zuerst auf die Constitution einer organischen Säure ausgedehnt hat, wird die Schwefelsäure $\dot{H}\ddot{S}$ zu $H^2+\ddot{S}$ und das schwefelsaure Kali $\dot{K}+\ddot{S}$ zu $K+\ddot{S}$. Es würde unnütz seyn, mich über diese beiden Alternativen auszulassen; in allen guten Lehrbüchern der Chemie schenkt man ihnen ganz die Beachtung, die sie verdienen. Alle Chemiker ersten Ranges kommen, nachdem sie alle Gründe dafür und dawider erschöpft haben, darin überein, die Frage als nicht entschieden zu betrachten, aber alle sind zugleich darüber eins, dafs die Formel $\dot{K}+\ddot{S}$ die meisten Analogien für sich habe.

Sehen wir also, ob nicht das Studium der Interposition des Wärmestoffs uns zur Lösung des so oft und so vergeblich versuchten Problems führen könne.

79) Aus dem in den früheren Paragraphen Gesagten leuchtet ein, dafs es eine wesentliche Bedingung ist, die Wärmemenge zu kennen, die von jedem, als Bestandtheil irgend einer Verbindung sich einordnenden wägbaren Atom verdrängt wird. Da die Schwierigkeiten des Versuchs nicht gleich sind für alle Verbindungen, so mufs man diejenigen auswählen, welche am handlichsten sind.

Digitized by Google

Es scheint gleichgültig für die Wissenschaft zu seyn, ob die Frage für das schwefelsaure Wasser oder für das schwefelsaure Kali entschieden werden könne. Allein da das schwefelsaure Wasser uns mehr bekannte thermische Elemente liefert, so werde ich diesem den Vorzug geben. Die beiden Alternativen sind also, zu wissen, ob diefs Sulfat als $\dot{H}+\dddot{S}$ oder als $H+\ddot{S}$ zusammengesetzt ist. Nehmen wir zuvörderst an, die Summe der entwickelten Wärmemengen sey gleich in beiden Fällen. Dann kommt die Frage darauf zurück, ihre Vertheilung zu kennen, und was die Summe betrifft, so wird sie offenbar zusammengesetzt seyn: 1) aus der Wärme, die durch Oxydation des Wasserstoffs zur Bildung des Wassers entwickelt wird, 2) aus der Wärme, die durch Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser verdrängt wird, 3) aus der Wärme, die durch Oxydation des Schwefels oder durch Bildung der Schwefelsäure entbunden wird.

80) Was die durch die Wasserbildung entwickelte Wärme betrifft, so kann sie als beinahe bekannt angesehen werden. Dulong hat gefunden, dafs ein Liter Sauerstoff, bei 0° C. und 0m,76 Druck, 6213 Wärme-Einheiten (d. h. die zur Erwärmung von 62,13 Grm. Wasser um 1° C. nöthige Wärme) liefert. Ich fand für dieselbe Gasmenge, im Mittel aus fünf Versuchen, 6229,2. Bezieht man diese Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, das wir als Ausdruck für ein Atom nehmen wollen, so hat man 4337 und 4356. Nehmen wir 4350.

81) Wir haben früher gesehen, dafs die wasserfreie Schwefelsäure, für die Einheit ihrer Menge, bei Verbindung mit dem ersten Atom Wasser, 310 Wärme entwickelt. Allein das Aequivalent der Schwefelsäure ist 5,01, wenn das des Sauerstoffs $=1$. Beziehen wir also die angezeigte Wärmemenge auf 1 Grm. Sauerstoff, so haben wir 1550.

Die durch Oxydation des Schwefels entwickelte Wärmemenge ist schwer zu bestimmen. Ich glaubte anfangs

Digitized by Google

ohne Schwierigkeit dazu gelangen zu können. Dulong fand, im Mittel aus drei Versuchen, dafs ein Gramm Schwefel bei Umwandlung in wasserfreie Schwefelsäure, 2601 Wärme liefere [1]). Man brauchte also nur diese Zahl zu verdoppeln, um die Wärme von der Bildung eines Aequivalents Schwefel zu erhalten. Allein dieses würde die Summe der Wärme von drei Aequivalenten Sauerstoff seyn.

Um zu erfahren, welcher Theil dieser Summe von jedem der Sauerstoff-Aequivalente herrühre, glaubte ich zunächst, die bei Bildung der Schwefelsäure entstehende Wärme bestimmen zu müssen. Als ich indefs die Verbrennung des Schwefels in einem Calorimeter [2]) mittelst eines Luftstroms vornehmen wollte, gelangte ich nicht zum Ziel. Ich fügte also der Luft so viel Sauerstoff zu, dafs die Verbrennung unterhalten, doch aber keine Schwefelsäure gebildet wurde. In drei Versuchen erhielt ich für 1 Grm Schwefel.

1) 2744,3	Dulong	2719,5
2) 2532		2452
3) 2437		2632.

Man sieht, dafs die Zahlen beider Reihen zwischen denselben Gränzen schwanken. Ich glaubte anfangs, es hätte sich Schwefelsäure gebildet. Ich machte also den zweiten Versuch, indem ich die Producte der Verbrennung mit dem Ueberschufs der Luft durch eine Reihe von zehn, halb mit Wasser gefüllter Condensatoren streichen liefs. Es ist klar, dafs alle, oder wenigstens die meiste Schwefelsäure, die sich durch die Verbrennung gebildet haben mochte, in dem Wasser des ersten Condensators befinden mufste. Allein dieses enthielt nicht mehr Schwefelsäure als das Wasser des letzten Condensators, d. h.

1) *Compt. rend. T. VII p.* 876. (Annal. Bd. XXXXV S. 466.)

2) Von ähnlicher Einrichtung wie der von Dulong, dessen Princip übrigens, so viel ich weifs, zuerst von J. Watt angegeben ist. S. Crell's Annalen, 1786, Bd. I S. 138.

Digitized by Google

es enthielt nur eine Spur; denn Chlorbarium erzeugte darin einen Niederschlag, der bis auf eine Spur unlöslichen Sulfats in Säuren löslich war. Ich wiederholte also den Versuch mit reinem Sauerstoff, erhielt aber dasselbe Resultat, d. h. diese Verbrennung erzeugte nur schweflige Säure. Wir haben also für die Erzeugung eines Aequivalents schwefliger Säure 5202.

83) Ich habe mehre Versuche gemacht, um die vom dritten Sauerstoffatom der Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge kennen zu lernen, aber ohne Erfolg. Ich werde nur summarisch davon sprechen. Die schweflige Säure übt auf die Salpetersäure eine instantane Wirkung aus, die zugleich heftig ist, so dafs man sich genöthigt sieht, sie zu mäfsigen, durch Verdünnung der Salpetersäure bis zu einem gewissen Grad. Ich mufste diefs Verfahren aufgeben: 1) weil man bei einer etwas beträchtlichen Menge Salpetersäure zu lange operiren mufs, und diefs die Angaben des Calorimeters unsicher macht, indem zu bedeutende Berichtigungen erforderlich werden; 2) weil selbst, wenn man vollkommen übereinstimmende Zahlen erhielte, sie doch nur Werth haben würden, wenn man die thermochemische Constitution der Salpetersäure vollkommen kennte, und so weit sind wir noch nicht.

Die schweflige Säure verwandelt das Bleihyperoxyd ($\dot{P}b$) augenblicklich in schwefelsaures Bleioxyd. Um daraus die gesuchte Zahl abzuleiten, mufs man kennen: die Wärmemenge, welche bei Verbindung der Schwefelsäure mit dem Bleioxyd frei wird, und die Wärmemenge, welche das zweite Sauerstoffatom bei der Bildung des braunen Oxyds entwickelt. Die erstere Menge ist nicht schwierig zu erhalten; allein die zweite fehlte mir. — Ein anderes Mittel zu versuchen war: die Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und schwefliger Säure mit Sauerstoff; allein das Zerplatzen eines meiner Gasometer, nöthigte mich, diesen Weg zu ver-

Digitized by Google

lassen, um ihn, nachdem einige Abänderungen an den Apparaten angebracht worden, wieder aufzunehmen.

84) Für den Augenblick wollen wir uns also mit einer Voraussetzung begnügen. Offenbar würde die Annahme abgeschmackt seyn, dafs das letzte Atom mehr Wärme entwickle als das erste und zweite; wahrscheinlich ist, dafs es weniger entwickelt; allein, nehmen wir an, die drei Atome entwickeln eine gleiche Wärmemenge, dann haben wir für die Summe der entwickelten Wärme:

aus der Verbindung von	$\dot{S}$	mit	$2\dot{O}$	$=5202$
	$\dot{S}O^2$	-	$\dot{O}$	$=2601$
	$\dot{H}^2$	-	$\dot{O}$	$=4350$
	$\dot{H}$	-	$\ddot{S}$	$=1550$
				13703.

Sehen wir jetzt die Vertheilung der Wärme in der Hypothese, dafs die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $\dot{H}+\ddot{\dot{S}}$ vorgestellt werde. Auch hier nehme ich an, dafs jedes der vier Atome eine gleiche Wärmemenge entwickle und die Summe constant bleibe. Dann haben wir: Wärme aus der Verbindung

von	$\dot{S}$	mit	$2\dot{O}$	5202
-	$\dot{S}O^2$	-	$\dot{O}$	2601
-	$\dot{S}O^3$	-	$\dot{O}$	2601
-	$\dot{S}O^4$	-	$\dot{H}$	3298
				13702.

Wir sehen, dafs selbst in der so wahrscheinlichen Voraussetzung ein jedes der vier Sauerstoffatome gleichviel Wärme entwickle, diese Formel zu einer offenbaren Ungereimtheit führt, zu der Annahme nämlich, dafs der Wasserstoff zu $\ddot{\dot{S}}$ eine Verwandtschaft hätte gröfser als die, welche die Elemente dieser hypothetischen Substanz unter einander verknüpfte, und dafs, ungeachtet dieser grofsen Verschiedenheit, der Sauerstoff mit der wasserfreien Schwefelsäure ($\ddot{S}$) verbunden bliebe, und nicht zum Wasserstoff ($\dot{H}$) überginge, obwohl er mit

Digitized by Google

diesem letzteren 4350 und mit $\dddot{S}$ blofs 2601 Wärme entwickelt.

Um recht die Unmöglichkeit der Annahme dieser Hypothese einzusehen, braucht man nur zu bedenken mit welcher Leichtigkeit der Wasserstoff, der schon verbunden ist, d. h. der seinen Wärmestoff zum Theil verloren hat, der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht. Man darf z. B. nur Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Schwefelsäurehydrat ($\dot{H}\dddot{S}$) befeuchtete Röhre treiben, um sogleich eine Ablagerung von Schwefel zu sehen, deren Ursprung nicht zweifelhaft seyn kann, da man fast zu gleicher Zeit am andern Ende der Röhre einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure verspürt. Hr. A. Vogel giebt sogar an, dafs diese Wirkung erst aufhöre, wenn die Säure mit drei Atomen Wasser verdünnt ist [1]). Noch mehr, man erwähnt sogar, dafs der Schwefelwasserstoff der schwefligen Säure Sauerstoff entziehe.

Noch gröfser würden die Schwierigkeiten, wenn man das Kalium in Gegenwart von $\ddddot{S}$ voraussetzt. Da das Kalium weit mehr Wärme mit dem Sauerstoff entwickelt als der Wasserstoff, so müfste man voraussetzen, dafs die Verbindung $\ddddot{S}$ neben ihm bestehe, während wir wissen, dafs schon $\dot{K}\dddot{S}$ Sauerstoff an das Kalium abtritt.

Es bleibt also den Vertheidigern der Theorie, welche die wasserhaltigen Säuren als Wasserstoffsäuren ansehen, nur eine Hypothese, die: dafs die Summe des entwickelten Wärmestoffs nicht constant wäre. Wenn man ein wenig nachdenkt, so sieht man bald, dafs diefs darauf hinausläuft, zu sagen, die Elemente behalten in diesen Verbindungen einen Theil ihres Wärmestoffs, der, unserer Annahme nach, entwickelt werden mufs. Allein da diefs nur von Verbindungen angenommen werden kann, die eine wenig stabile Constitution besitzen, und, unter

1) Handbuch der theoretischen Chemie, von L. Gmelin, 1827, Bd. I S. 318.

Digitized by Google

Wärme-Entwicklung, leicht zu der andern Ordnung übergehen, so glaube ich, dafs der partheiischste Vertheidiger der Theorie von den Wasserstoffsäuren Anstand nehmen werde, diese Theorie auf das schwefelsaure Kali anzuwenden.

Man sieht aus dem oben Gesagten, dafs jede aus einem andern Zweige der Wissenschaft geschöpfte Betrachtung, die zur Annahme der Formel $K\dddot{S}$ (*Oxysulphion of potassium*, Daniell; *Sulphatoxide*, Graham) führen würde, zu einem ungereimten Resultate führt, folglich entweder im Princip oder in der Anwendung auf falschen Schlüssen beruht.

85) In der letzten Zeit ist eine sehr merkwürdige Arbeit von Hrn. Daniell erschienen [1]). In dieser Arbeit, die ich für ein Muster wissenschaftlicher Unpartheilichkeit halte, hat Hr. Daniell, mittelst einer constanten Säule, die Wirkung eines Volta'schen Stromes auf Salzlösungen untersucht. Er schaltete in die Kette zwei Zersetzungs-Apparate ein, von denen der eine ein blofses Voltameter voll Schwefelsäure war, der andere aber ein Voltameter mit zwei Zellen, die durch eine gekrümmte Röhre verbunden und mit einer Salzlösung gefüllt waren. Der Verfasser fand, dafs beide Voltameter eine gleiche Menge Gas lieferten, d. h. dafs die Menge des zersetzten Wassers in beiden gleich war. Als er aber aus einer der Zellen des Voltameters mit Scheidewand die Salzlösung herausnahm, fand er, dafs eine Zersetzung des Salzes und Fortführung seiner Bestandtheile stattgefunden hatte. Die zur Zinkode hingeführte Menge Säure war aequivalent (oder beinahe) der entwickelten Sauerstoffmenge, und die zur Platinode hingeführte Menge Base entsprach dem entwickelten Wasserstoff. Um sich über diesen Versuch aufzuklären, ersetzte der Verfasser das einfache Voltameter durch eine Glasröhre, in der Chlor-

1) F. Daniell, *on the electrolysis of secondary compounds. Philosoph. Transact.* 1839, *p.* 99, *et* 1840, *p.* 209.

Digitized by Google

blei schmelzend erhalten wurde. Es setzte sich Blei an der Platinode ab, während sich an der mit Graphit bewaffneten Zinkode Chlor entwickelte. Die Menge des abgelagerten Bleis fand sich aequivalent der in dem Zellen-Voltameter, welches die Salzlösung enthielt, entwikkelten Wasserstoffmenge.

Aus diesem Versuche schliefst er, dafs, da eine und dieselbe Kraft, wenn sie unter gleichen Umständen wirkt, nicht eine einfache Wirkung auf einen Punkt und eine doppelte auf einen andern ausüben könne, das Erscheinen des Gases in dem Zellen-Voltameter nur eine secundäre Wirkung sey, die sich nur folgendermafsen erklären lasse: das schwefelsaure Kali ist eigentlich $K + \dddot{S}$. Der Strom führt K zur Platinode, wo es Wasser zersetzt und Wasserstoff entbindet, und $\dddot{S}$ zur Zinkode, wo sich unter Sauerstoff-Entwicklung wasserhaltige Schwefelsäure bildet. Diefs Resultat steht, wie man sieht, in offenem Widerspruch mit dem, zu welchen man durch die Thermochemie geführt wird. Diefs zwingt mich, seine Haltbarkeit näher zu prüfen.

86) Offenbar ist der eben angeführte Schlufs nur zulässig in der Annahme, dafs das Voltameter ein absolutes Maafs der Wirkung des Volta'schen Stromes liefere. Meines Wissens berechtigt aber nicht nur nichts zu dieser Voraussetzung, sondern diese beruht sogar auf einer andern noch weit gewagteren Hypothese [1]), die

1) Die Deutlichkeit, mit der Hr. Daniell sich ausdrückt, kann keinen Zweifel bei dem Leser zurücklassen. Man liest in seiner Abhandlung *p.* 108: *Indeed, we must lay it down as a fundamental principle, in discussing the results of all these experiments, that the force which we have measured by its definite action, at any one point of a circuit cannot perform more than an equivalent proportion of work at any other point of the same circuit etc.*

The sum of the forces which held together any number of ions in a compound electrolyte could, moreover, only have been equal to the force which held together the elements of a

Digitized by Google

nämlich, *dafs die Kraft, welche die Elemente irgend eines zusammengesetzten Körpers verbunden hält, durchaus gleich sey der Kraft, welche die Elemente eines einfachen Elektrolyten vereinigt hält.* Hier ist eine *Petitio principii.*

Wenn die sonach zur Basis des ganzen Systems angenommene Hypothese wahrscheinlich wäre, so könnte man sich noch einer Täuschung hingeben; allein sie hat alle Analogien der Chemie gegen sich. Wir wissen fast noch nichts über die Verwandtschaft; wenn es aber erlaubt ist, aus allen dahin gehörigen Thatsachen einen einzigen Schlufs zu ziehen, so ist es der, dafs sie sicherlich ihre Wirkung nicht in gleichem Grade auf alle Substanzen ausübt.

Die nothwendige Folge hievon ist, dafs alle Versuche, welche man als Beweise angeführt hat, eine ganz andere Auslegung erleiden werden, als man von ihnen machte. Ich will nur ein einziges Beispiel auswählen, dieselben Versuche, welche Hr. Daniell anführt. Der nämliche Strom liefert in einem der Apparate ein Atom Blei und ein Atom Chlor, und in dem andern ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, nebst einem Atom Kali und einem Atom Schwefelsäure. Hier haben wir also zwei Atome an einer Seite und vier an der andern, und man versichert, dafs zwei und vier eine Gleichheit bilden! — Um diese Behauptung zu rechtfertigen sagt man, das Atom Sauerstoff und das Atom Wasserstoff seyen secundäre Producte. Offenbar liegt in dem Ausdruck *secundäres Product* die Auflösung des Räthsels. Man nimmt ihn in einer Bedeutung, welche die Chemie nicht anerkennt. Gesetzt, um nichts unbestimmt zu lassen, das Chlorblei wäre vollkommen löslich in Aether

single electrolyte, electrolyzed at the same moment in one circuit. We cannot admit that after the de composition of the water there was any excess of force applicable to the decomposition of the salt.

Digitized by Google

oder einer anderen Flüssigkeit, welche der Strom nicht zersetzte. Es setzt sich Blei ab, und das frei gemachte Chlor wird von der Flüssigkeit absorbirt; statt des Chlors wird sich ein gleiches Volum Chlorwasserstoff zersetzen. Hier würde man mit Recht sagen: die Chlorwasserstoffsäure ist ein secundäres Product. Allein man bemerke wohl, dieſs secundäre Product hat sich nicht umsonst gebildet. Die Hälfte des Chlors ist in der Flüssigkeit geblieben, und hat ein gleiches Volum Wasserstoff ausgeschieden. Die Summe der entwickelten (in Freiheit gesetzten) Elemente bleibt durchaus dieselbe; es fand nur eine Substitution statt. Wenn die Kraft, welche, unserer Voraussetzung nach, nur zwei Atome zersetzen kann, ihre ganze Wirkung ausübt, so wird sie auf keine Weise vier Atome zersetzen. Dieſs versteht die Chemie unter secundärer Action; sie läſst eine Transformation zu, aber keineswegs eine Verdopplung der Wirkung, die mit den best begründeten Principien der Theorie der Aequivalente im Widerspruch stände.

87) Könnten noch einige meiner Leser, die vielleicht die Wichtigkeit der schönen Substitutionstheorie, die wir Hrn. Dumas verdanken, nicht ganz eingesehen hätten, Zweifel hegen an der Triftigkeit meiner Argumentation, und an diese Theorie appelliren, wie es geschehen ist, so bemerke ich, daſs die Substitutionstheorie vermöge ihrer Natur mit der der Aequivalente zusammenfällt und niemals mit dieser in Widerspruch treten kann. — Allein kehren wir zur Abhandlung des Hrn. Daniell zurück.

Dieser geschickte Beobachter, der nichts versäumt hat, um sich aufzuklären, erwähnt, daſs ein Thermometer in dem Zellen-Voltameter, worin die Zersetzung des Salzes geschah, eine Temperatur von 130° F. (54°,4 C.) anzeigte, während ein Thermometer in dem einfachen Voltameter nur 67° F. (19°,4 C.) angab Erinnert man sich nun der nothwendigen Folgerungen aus meinen thermochemischen Untersuchungen, so sieht man, daſs die

Digitized by Google

Ausscheidung der Schwefelsäure an der einen Seite und des Kalis an der andern nicht geschehen konnte, ohne dafs nicht eine bestimmte Wärmemenge gebunden und dadurch für die Beobachtung unwahrnehmbar wird; daraus folgt, dafs die scheinbare Wärme-Entwicklung noch unterhalb der wahren blieb. Es ist also ganz klar, dafs die *Summe der ausgeübten Wirkung* nicht gleich war in beiden Apparaten.

88) Eine nothwendige Folge von diesem Resultat ist: dafs ein Theil des Stroms den einen Apparat durchlief, ohne darin eine merkliche Wirkung zu erzeugen. Dieses Resultat wird durch die ersten Versuche des Hrn. Faraday bestätigt, da derselbe fand, dafs die Zersetzung nicht eher begann ehe der Strom nicht einen gewissen Grad von Intensität erlangt hatte, so wie noch durch viele andere, die der berühmte Verfasser anders auslegt. So lange man einem Schriftsteller nur eine *Petitio principii* vorwerfen kann, giebt es für ihn eine Alternative, die: die Wahrheit geahnet zu haben. Sobald aber seine Schlüsse mit andern Thatsachen in Widerspruch stehen, mufs man erstere einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen. Die Versuche unseres Kollegen Hrn. Jacobi [1]), welche eine Beziehung zwischen der Ablenkung der Magnetnadel und der vom Voltameter gelieferten Gasmenge aufstellen, verlieren dadurch nichts von ihrem Werth; allein sie geben nicht besser ein absolutes Maafs als das Voltameter, welches (wenn man nur diesen Vergleich erlauben will) für den Strom nichts mehr als ein Thermometer für die Wärme ist; diefs giebt die Temperatur, aber nicht die absolute Wärmemenge.

Hoffentlich begreift man leicht, dafs es nicht meine Absicht ist, einen Gegenstand zu verfolgen, dessen sich schon so geschickte Hände bemächtigt haben, und dafs es für mich hinreicht, die Gründe anzugeben, weshalb ich nicht den Schlufs für gültig halten kann, den man geglaubt hat auf die Constitution der Salze ausdehnen zu können, und der im Widerspruch steht mit den thermochemischen Untersuchungen, die mich beschäftigen.

89) Ich hatte früher (§. 12) gefunden, dafs, wenn Schwefelsäure von der durch die Formel angezeigten Zusammensetzung verbunden wurde mit einer eben so angezeigten Zahl von Atomen (Wasser), das Verhältnifs

1) *Bullet. scient. T. V p.* 353. (Annal. Bd. XXXXVIII S. 26.)

Digitized by Google

der entwickelten Wärmemengen folgendermafsen durch die daneben gesetzten Zahlen ausgedrückt werden könne.

$\ddot{S} + \dot{H}$	8
$\ddot{S}\dot{H} + \dot{H}$	2
$\ddot{S}\dot{H}^2 + \dot{H}$	1
$\ddot{S}\dot{H}^3 + \dot{H}^3$	1
$\ddot{S}\dot{H}^6 + \dot{H}$	1

Hieraus sieht man, dafs das dritte hinzugefügte Wasseratom eine Wärme-Einheit entwickelt. Allein, wie verhält sich diese Einheit, für welche wir früher die Zahl 38,9 gefunden haben, wenn man fortfährt die Säure zu verdünnen? Wir sehen, dafs es gerade drei Atome Wasser bedarf, um diese Wärmemenge zu entwickeln, wenn wir uns der Säure $\ddot{S}\dot{H}^3$ bedienen. Es fragt sich nun, wie viel das vierte, fünfte, sechste Wasseratom entwickle. Man könnte anfangs meinen, das vierte Atom entwickle halb so viel als das dritte, und so fort die übrigen. Allein die feste Gränze von drei Atomen Wasser für die Wärme-Einheit oder 38,9 beweist, dafs dem nicht so seyn könne. Nur die Erfahrung kann also die Frage entscheiden. Da indefs die Wärmemenge sehr schwach wird, so steigen die Unsicherheiten des Versuchs in demselben Verhältnifs als die Zahl abnimmt. Ich habe erhalten:

im Calorimeter:		durch die Mengungsmethode:	
	21,8		21,44
	21,2		20,48
	20,08		21,20
Mittel	21,02	Mittel	21,04.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs diese Ziffer sehr von der Wahrheit abweicht. Allein wie auslegen? darf man voraussetzen, sie sey $\frac{1}{2}$, dann würde die Einheit 42, eine offenbar zu hohe Zahl. Bei Fortsetzung derselben Untersuchung für das fünfte und sechste Atom erhielt ich Zahlen, von denen ich mir keine klare Rechenschaft geben konnte; allein da die Wärme-Entwicklung zu schwach wird, um, bei der angewandten Methode, gute Resultate zu geben, so wollen wir für den Augenblick diese Untersuchung fallen lassen und beim vierten Wasseratom stehen bleiben. Es nähert sich genugsam der Hälfte, um

Digitized by Google

vorauszusetzen, dafs die Abweichung davon von Beobachtungsfehlern herrührt. Allein, auf welcher Seite lagen die Fehler?

Es war natürlich zu meinen, dafs die Zahl 38,9, als nach der ganzen, von der Säure gelieferten Wärmemenge bestimmt, zu klein sey, weil die Beobachtung an gröfseren Temperatur-Erhöhungen gemacht wurde, und sich wohl voraussetzen liefs, dafs dabei nicht jeder Verlust vermieden worden. Ich hielt es daher für nöthig diese Zahl zu prüfen. Früher bereitete und versuchte ich nach und nach die Säuren $\dot{H}\ddot{S}$, dann $\dot{H}^2\ddot{S}$, dann $\dot{H}^3\ddot{S}$ u. s. w. Schon die Bereitung einer Säure von festgesetztem Wassergehalt konnte eine Fehlerquelle seyn. Ich hatte nicht mehr nöthig zu diesem Mittel zu greifen. Um jede Umschreibung zu vermeiden, will ich die Zahl 38,9 ein Wärme-Aequivalent nennen. Die Anzahl der Wärme-Aequivalente, welche jede Säure entwickelt, kann als sicher bekannt angesehen werden; es bleibt nur übrig, dieses Aequivalent selber zu verificiren. Ich konnte also eine Säure von irgend einer Dichte nehmen, sobald nur ihre Zusammensetzung bekannt war. Dieſs ist besonders vortheilhaft für eine Säure von der Dichte 1,84, welche sich der Zusammensetzung $\dot{H}\ddot{S}$ nähert. Bei dieser Dichte sind die Angaben des Aräometers sehr unsicher; das Beste ist, die Säure mit einer bekannten Menge Wasser zu verdünnen, dann ihre Dichtigkeit zu nehmen und ihre Zusammensetzung zu berechnen.

Gesetzt also wir hätten gefunden, die angewandte Säure enthalte a wasserfreie Säure im Zustand von $\dot{H}^2\ddot{S}$, so ist klar, dafs $\dot{H}\ddot{S}$, wenn es mit so viel Wasser verdünnt worden, um $\dot{H}^6\ddot{S}$ zu geben, vier Wärme-Aequivalente entwickeln wird, während $\dot{H}^2\ddot{S}$, bis zur selben Gränze verdünnt, nur zwei giebt. Wir haben also zur Herleitung des Werthes des Wärme-Aequivalents:

$$x = \frac{Mt'}{4a + 2b},$$

worin M die Masse des Calorimeters mit seinem Inhalt, berichtigt wegen der specifischen Wärme, und t' die Temperatur-Erhöhung ist. Wesentlich ist zu bemerken, dafs man die gröfste Sorgfalt darauf verwenden mufs,

Digitized by Google

dafs die Säure beim Ausgang aus dem Versuch möglichst genau die Zusammensetzung $\dot{H}^6 \ddot{S}$ oder $\dot{H}^4 \ddot{S}$ habe. Ich habe mehrmals diese letztere Alternative gewählt, weil sie der Zahl einen etwas gröfseren Werth zu geben trachten mufste. Die so erhaltenen Werthe von x waren:

	38,88
	38,28
	38,09
	38,83
	39,23
	39,23
Mittel	38,85.

Diese Versuche wurden in einem weit gröfseren Calorimeter, als ich früher benutzte, gemacht, und die angewandte Säure ($\dot{H}\ddot{S}$) ging von 1,5 bis 2 Kilogrammen. Ich glaubte hier der Anführung der Details überhoben zu seyn, weil die oben auseinandergesetzten Gründe mir die Pflicht auflegen, die absolute Bestimmung des Aequivalents mit aller möglichen Strenge wieder vorzunehmen. Die für das Aequivalent erhaltene Zahl ist also fast dieselbe, welche ich früher erhalten hatte. Mehre Versuche, denen ich nicht ganz die gewünschte Genauigkeit geben konnte, liefsen mich vermuthen, dafs die Theilung dieses Aequivalenten nicht über die Hälfte hinaus getrieben werden konnte, was darauf zurückkommt zu sagen, 38,85 sey das einfache oder doppelte Aequivalent, ohne dafs es mir möglich ist, mich für die eine oder die andere Alternative zu entscheiden. Diefs ist ein Fall, der bei der Bestimmung des Aequivalentes wägbarer Stoffe vorkommt. Wenn es aber ein untheilbares Aequivalent giebt, kann es nicht von einer zur andern Substanz variiren, sondern mufs für alle dasselbe seyn. Um mich über diese wichtige Frage aufzuklären, wandte ich mich zu der Salpetersäure.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LIII.

I. *Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze;* *von A. Schrötter,*

Professor der Chemie und Physik am Joanneum zu Grätz.

Das Verhalten des Chromoxyds zur Schwefelsäure ist bisher nicht näher untersucht worden, obwohl beide Körper sowohl für die Theorie der Chemie, als für die Praxis von grofser Wichtigkeit sind. Alles darüber Bekannte beschränkt sich darauf, dafs sich das Hydrat dieses Oxydes sehr leicht in der Schwefelsäure löst, und damit eine grüne, nicht krystallisirbare, nach dem Abdampfen bis zur Trockenheit gummiartige, in Wasser nicht mehr lösliche Masse bildet, welche, der Analogie mit den andern schwefelsauren Salzen gemäfs, die Zusammensetzung $Cr_2O_3 + 3SO_3$ haben soll [1]).

Als ich mich mit der Untersuchung des Chromstickstoffs beschäftigte [2]) war ich genöthigt, manche etwas ferner liegende Verbindungen dieses Metalles zu studiren, wobei ich Gelegenheit hatte, einige Erscheinungen zu beobachten, die mich schliefsen liefsen, dafs die Zusammensetzung des in der wäfsrigen Lösung enthaltenen Salzes nicht immer dieselbe sey, sondern, dafs die Schwefelsäure mit dem Chromoxyde verschiedene Salze bilde, gleich wie mit den Oxyden anderer Metalle.

Diejenige Erscheinung, durch welche ich zuerst zur näheren Untersuchung dieses Gegenstandes veranlafst

1) Berzelius, Lehrbuch, Bd. IV S. 746. — C. Gmelin, Handbuch, Bd. I S. 851.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie, von Wöhler und Liebig, Bd. XXXVII S. 129.

Digitized by Google

wurde, war, dafs eine viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung von Chromoxyd beim fortgesetzten Erhitzen bis zu einer Temperatur, bei welcher bereits die Säure entweicht, plötzlich die grüne Farbe gänzlich verliert, und ein blafs pfirsichblüthrothes Pulver fallen läfst, während die darüberstehende klare Flüssigkeit reine Schwefelsäure ist, die keine Spur Chromoxyd aufgelöst enthält. Eine mit Chromoxyd gesättigte Säure hingegen zeigt diese Erscheinung nicht, indem sie unter gleichen Umständen nur eine grüne Masse giebt, die, ohne weiter ihre Farbe zu verändern, bei schwacher Rothglühhitze vollständig zerlegt wird und Chromoxyd zurückläfst. Nach diesem Verhalten war es zu vermuthen, dafs im letzteren Falle eine basische Verbindung gebildet werde.

Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, wurde so viel noch feuchtes Chromoxydhydrat in Schwefelsäure gelöst, als diese bei starker Eindickung der Flüssigkeit durch längeres Kochen noch aufzunehmen vermochte; die so erhaltene, dunkelgrüne, immer noch sauer reagirende Flüssigkeit wurde nun analysirt, und zu diesem Behufe Chlorwasserstoffsäure zu derselben gesetzt, um die Bildung eines Doppelsalzes bei der Fällung des Chromoxyds durch Ammoniak zu verhindern; es ergab sich, dafs in derselben auf

50,685 Chromoxyd
49,315 Schwefelsäure

kommen, welchen resp. 15,15 und 29,52 Sauerstoff entsprechen, dessen Menge sich also in Basis und Säure wie 1 : 2 verhält.

Dafs diese Zusammensetzung nicht etwa zufällig, sondern constant dieselbe ist, geht daraus hervor, dafs ein zweiter Versuch mit einer auf die oben angegebene Weise aufs Neue bereiteten Lösung genau dieselben Resultate gab, nämlich

Digitized by Google

Chromoxyd	50,19	15,00 Sauerstoff
Schwefelsäure	49,81	29,82 -

Es entspricht also das in einer Lösung, wo die Schwefelsäure so viel Chromoxyd als möglich aufgenommen hat, enthaltene schwefelsaure Chromoxydsalz der Formel:

$$Cr_2O_3 + 2SO_3 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

und kann demnach als eine basische Verbindung, welche dem ersten Hydrate der Schwefelsäure, nämlich $H_2O + 2SO_3$ analog ist, betrachtet werden, wo das eine Aequivalent Wasser durch ein Aequivalent Chromoxyd ersetzt wurde.

Ich will hier noch bemerken, dafs das bei 100° C. getrocknete Chromoxydrat nach mehreren damit vorgenommenen Analysen genau 6 At. Wasser enthält, also durch die Formel

$$Cr_2O_3 + 6H_2O$$

dargestellt wird.

Krystallisirt konnte dieses basische Salz nicht erhalten werden, es giebt sowohl beim langsamen als schnellen Eintrocknen immer nur eine grüne nicht krystallinische Masse.

Wird zu der concentrirten Lösung des hier beschriebenen basischen schwefelsauren Chromoxyds, das in Zukunft immer mit (*a*) bezeichnet werden soll, genug Wasser gesetzt, so entsteht eine Trübung, welche die Folge einer Zerlegung ist, indem sich aus der dunkelgrünen Flüssigkeit ein lichtgrünes Pulver ausscheidet, das sich leicht absetzt. Bei stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit erfolgt dieselbe Zerlegung auf's Neue, während die unzerlegt bleibende Flüssigkeit immer klarer und durchsichtiger erscheint. Ganz wie die Verdünnung wirkt auch die Erwärmung; denn eine klare Flüssigkeit wird beim Concentriren trübe, und es scheidet sich dasselbe grüne Pulver, wie bei der Verdünnung mit Wasser, ab. Dampft man eine, entweder durch Erwärmung oder durch Ver-

Digitized by Google

dünnung mit Wasser zersetzte Flüssigkei ab, so löst sich, bei einer gewissen Concentration derselben, der abgeschiedene Theil wieder auf, und die Flüssigkeit kehrt in den ursprünglichen Zustand zurück.

Man sieht, dafs sich die Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) ganz so verhält, wie die des basischen schwefelsauren Eisenoxyds, bei welchem Scheerer [1]) diese Erscheinungen näher untersucht hat.

Das bei der Erwärmung der obigen Lösung (*a*) sich abscheidende grüne Pulver wurde bei 100° getrocknet, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann auf die gewöhnliche Weise untersucht; zwei Analysen gaben:

Chromoxyd	53,476	52,559
Schwefelsäure	18,539	18,042
Wasser	27,985	28,429.

Nach diesen beiden Analysen verhält sich der Sauerstoffgehalt des Chromoxyds zu dem der Schwefelsäure sehr nahe wie 3 : 2; das wasserfreie Salz ist demnach nach der Formel

$$3Cr_2O_3 + 2SO_3 \ldots\ldots\ldots (b)$$

zusammengesetzt. In Betreff des Wassergehalts findet indefs einige Ungewifsheit statt, da das Salz sehr hygroskopisch ist, und sich daher nicht genau abwiegen läfst. Aus den meisten der hier angestellten Versuche kann man jedoch mit vieler Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs das bei 100° sorgfältig getrocknete Salz 12 Aeq. Wasser enthält. Die oben angeführten Analysen geben etwas mehr. Bei stärkerer Erhitzung giebt das Salz dieses Wasser vollständig ab, ohne vorher zu schmelzen oder sich sonst zu verändern. Bei schwacher Glühhitze wird es ganz zerlegt, und hinterläfst ein ziemlich dunkel gefärbtes Chromoxyd.

Im Wasser ist das Salz unlöslich, von den meistsn Säuren wird es jedoch gelöst, diefs erfolgt aber um so schwieriger, je schärfer dasselbe getrocknet wurde. Aetz-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 453.

Digitized by Google

kali sowohl als kohlensaures Kali entziehen ihm nach längerer Digestion die Säure.

Da, wie vorher angegegben wurde, die Dichte der Lösung des Salzes (*a*) in einem bestimmten Verhältnisse mit der Temperatur steht, bei welcher sie zerlegt wird, so schien es der Mühe werth diesen Zusammenhang näher auszumitteln. Zu diesem Behufe wurde ein Theil der concentrirten Lösung des Salzes (*a*) mit viel Wasser verdünnt, und die so erhaltene, ziemlich licht gefärbte, von dem unlöslichen Theile abgesonderte Flüssigkeit zum Verdünnen des noch concentrirten Theiles gebraucht, wobei keine Zersetzung erfolgte. Auf diese Weise war es möglich, klare Lösungen von beliebiger Dichte zu erhalten, deren Zersetzungstemperatur sich bestimmen liefs. Diefs war aber schwieriger als es auf den ersten Blick erscheinen mag, indem der erste Moment der Trübung sehr leicht zu übersehen ist, was bedeutende Fehler in den Temperaturbestimmungen veranlassen konnte. Bei einiger Uebung kann man indefs Beobachtungen erhalten, die selten um 2° C. divergiren. Es ergab sich auf diese Weise, dafs wenn die Flüssigkeit eine Dichte von 1,219 hat, sie ohne Zersetzung bis zum Kochen erhitzt werden kann. Die übrigen Beobachtungen enthält die folgende Tabelle, deren erste Spalte die Dichten, und deren zweite die Temperaturen, bei welchen die Zersetzung derselben erfolgt, angiebt.

1,166	57° C.	1,031	64° C.
1,077	59	1,028	63
1,050	59	1,025	60
1,043	60	1,022	57
1,037	64	1,002	45
1,034	64	1,001	55.

Obwohl diese Beobachtungen weder an Zahl noch an Genauigkeit genügend sind, um daraus den Zusammenhang zwischen Dichten und Zersetzungstemperaturen durch eine Gleichung darstellen zu können, so reichen

Digitized by Google

sie doch hin zu zeigen, dafs anfangs mit der Abnahme der Dichte die Temperatur der Zerlegung wächst, bis bei einer Dichte von 1,034 diese ihr Maximum, d. i. 64°, erreicht. Bei weiterer Abnahme der Dichte nimmt diese Temperatur wieder ab, und sinkt endlich bis 45°, wenn die Flüssigkeit die geringe Dichte von 1,002 hat. Bei noch stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit, wo die Differenzen der Dichten bereits zu gering werden, um sich mit Sicherheit bestimmen zu lassen, nimmt die Zersetzungstemperatur wieder zu, so dafs es eine sehr concentrirte und eine sehr verdünnte Flüssigkeit giebt, die beide durch Erhitzung bis zum Sieden nicht zerlegt werden.

Ich mufs hier noch, ehe ich weiter gehe, die Farbenverhältnisse der grünen Lösung des basischen schwefelsauren Chromoxyds (*a*) erwähnen, da dieselben für die Kenntnifs der hier zu besprechenden Chromoxydsalze wie die Folge lehren wird, von Wichtigkeit sind.

Wird nämlich die grüne Lösung in einem dunklen Orte vor eine Kerzenflamme gehalten, oder im direct durchscheinenden Sonnenlichte, d. h. also in einem Lichte das viel Gelb enthält, besehen, so zeigt sie ganz die Farbe einer Lösung des gewöhnlichen Chromalauns unter gleichen Umständen, nämlich rubinroth. Die Farbe ändert sich aber durch Erhitzung nicht wie beim Chromalaun, wenn die Lösung so concentrirt ist, dafs sie dabei nicht zerlegt wird. Ist letzteres der Fall, so erscheint die wieder klar gewordene Flüssigkeit wie zuvor im durchgelassenen Lichte rubinroth, nur ist sie wegen der grofsen Verdünnung weniger intensiv gefärbt.

Bemerkenswerth ist der Umstand, dafs selbst das noch feuchte Chromoxydhydrat dieselbe Erscheinung zeigt. Bringt man nämlich etwas davon zwischen zwei Glasplatten, und drückt diese, um die dazwischen befindliche Schicht genug dünn zu machen, an einander, so sieht man sie beim durchgelassenen Lichte deutlich roth ge-

Digitized by Google

färbt. Dieſs ist aber nach Entfernung des Wassers nicht mehr der Fall.

Untersuchen wir nun den Fall, wo das Chromoxyd mit mehr Schwefelsäure, als zu dessen Lösung nothwendig ist, in Berührung kommt. Es wurde schon oben erwähnt, daſs wenn man einer Lösung des schwefelsauren Chromoxyds einen hinreichenden Ueberschuſs von Schwefelsäure hinzufügt, und dieselbe so weit erhitzt, daſs letztere zu entweichen anfängt, die breiartige Masse, welche bis dahin grün war, sich plötzlich blaſs pfirsichblüthroth zu färben beginnt. Hat man einen so bedeutenden Ueberschuſs an Schwefelsäure genommen, daſs die Flüssigkeit nicht breiartig werden kann, so fängt plötzlich an die grüne Farbe derselben zu verschwinden, und ein blaſs pfirsichblüthrother Niederschlag setzt sich zu Boden, während die darüberstehende ganz klare Schwefelsäure kein Chromoxyd aufgelöst behält.

Der so erhaltene rothe Körper, dessen Farbe beim Erkalten viel blasser, fast grau wird, ist im Wasser, selbst bei längerem Kochen mit demselben, unlöslich. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken auf denselben gar nicht, eben so wenig Ammoniakflüssigkeit. Wird dieser Körper aber mit kohlensaurem Kali gekocht, so scheidet sich Chromoxyd unter Bildung von schwefelsaurem Kali ab; dieſs erfolgt indeſs sehr langsam und unvollständig. Bei Anwendung von Aetzkalilösung geschieht dieſs aber leicht, so wie beim Schmelzen mit demselben. Aehnliches erfolgt mit Natron.

Bei anhaltendem Glühen über der Spirituslampe wird dieser Körper in Chromoxyd verwandelt, während die Schwefelsäure entweicht.

Aus allem diesen geht hervor, daſs der hier beschriebene Körper, wie zu erwarten war, aus Schwefelsäure und Chromoxyd bestehe, und es bleibt nur noch auszu-

Digitized by Google

mitteln übrig, in welchem Verhältnisse dieſs der Fall ist. Zu diesem Behufe wurde derselbe so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte, und dann vollkommen bei 100° C. getrocknet.

1,34 Grm. desselben wurden nun mit einer Kalilauge längere Zeit gekocht, und nachdem die oben angeführte Zersetzung erfolgt war, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Alles zu einer klaren grünen Flüssigkeit löste. Diese wurde nun nach einander mit Ammoniak, und dann mit Chlorbarium zerlegt, wodurch sich ergab, daſs 100 Th. des Salzes

Chromoxyd	40,081	Sauerstoff	11,98
Schwefelsäure	59,394	-	35,55
	99,475		

enthielten. Die Sauerstoffmengen dieser beiden Bestandtheile verhalten sich genau wie 1 : 3, und die Formel für das Salz ist:

$$Cr_2O_3 + 3SO_3 \quad \ldots\ldots\ldots (c)$$

es ist also *neutrales schwefelsaures Chromoxyd im wasserfreien Zustande.* Es theilt somit auch das schwefelsaure Chromoxyd die Eigenschaft so vieler anderer Körper, z. B. des Chromchlorids, einmal seines Wassers beraubt, in allen Flüssigkeiten unlöslich geworden zu seyn.

Interessant ist das Farbenverhältniſs des wasserfreien schwefelsauren Chromoxyds (*c*).

In directem Sonnenlichte erscheint dasselbe nämlich sehr blaſsgrün (das graulichweiſs der Mineralogen mit einer sehr schwachen Beimengung von Grün). Das Grün ist jedoch nicht jedem Auge bemerklich, indem Viele es für rein Grau halten. An einem nicht von directem Sonnenlichte getroffenen Orte verschwindet das schwache Grün, und es erscheint dafür ein eben so blasses Roth, das von den Meisten bemerkt wird. Kerzenlicht bringt dieselbe Erscheinung in noch viel höherem Grade und

Digitized by Google

noch unzweideutiger hervor; denn bringt man das Pulver in einen finstern, blofs von einer Kerze erleuchteten Ort, so erscheint es jedem Auge sehr schön spahngrün. Bei jedesmaligem Erwärmen wird das Salz schön pfirsichblüthroth, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder vollkommen an. Es ist merkwürdig, dafs fast alle Chromverbindungen, wie z. B. die Chromsäure, das einfache chromsaure Kali und Natron, das chromsaure Bleioxyd u. s. w., eine ganz ähnliche Farbenveränderung bei der Erwärmung zeigen.

Erhitzt man das Salz (*c*) in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum schwachen Glühen, so erhält man, während Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel entweichen, Chromoxyd. Es verhält sich also das schwefelsaure Chromoxyd bei der Erwärmung sowohl für sich, als in Wasserstoffgas, wie die schwefelsaure Thonerde.

Obwohl man durch das eben beschriebene neutrale wasserfreie Salz (*c*) keine wäfsrige Lösung von derselben Zusammensetzung erhalten kann, so ist diefs doch auf directem Wege durch Auflösen der nöthigen Menge von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure möglich. Es enthält nämlich, wie schon oben angezeigt wurde, ein bei 100° C. getrocknetes Chromoxydhydrat 6 At. Wasser; man darf daher nur 8 Th. desselben in 9 Th. englischer Schwefelsäure lösen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, in welcher der Sauerstoff der Schwefelsäure den des Chromoxyds drei Mal übertrifft. Man erhält auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, die mehrere Eigenthümlichkeiten darbietet. Hat man nämlich bei Darstellung derselben Wärme zu Hülfe genommen, so erscheint sie auch beim durchfallenden Kerzenlichte nicht rubinroth, und man kann aus derselben weder durch Abdampfen, noch durch Zusatz von Alkohol irgend ein krystallisirbares Salz abscheiden. Ueberläfst man jedoch diese Lösung in einer leicht bedeckten Schale sich selbst, so findet man sie nach mehreren Wochen ganz verän-

Digitized by Google

dert; sie ist nun zu einer grünlichblauen krystallinischen Masse erstarrt, die, in Wasser aufgelöst, eine dunkelblaue, beim durchscheinenden Kerzenlichte aber schön rubinrothe Flüssigkeit giebt, kurz, deren Farbenerscheinungen ganz die des Chromkalialauns sind. Setzt man nun zu der so umgeänderten Flüssigkeit Alkohol, so erhält man einen blafs violetten, krystallinischen Niederschlag, und zwar, bei einiger Concentration der Flüssigkeit, in so reichlicher Menge, dafs sie davon ganz breiartig wird. Bringt man diesen Niederschlag auf's Filter, so ist das Filtrat ganz wasserhell, wenn die Menge der Schwefelsäure genau getroffen war; hat man etwas zu viel oder zu wenig davon angewendet (und man mufs immer lieber Ersteres als Letzteres thun), oder man hat die Flüssigkeit nicht lange genug stehen lassen, so ist das Filtrat grün gefärbt.

Die Unlöslichkeit des hier beschriebenen Salzes in Weingeist bietet ein sehr gutes Mittel dar, dasselbe rein zu erhalten, auch ist es leicht sich zu überzeugen, dafs man nicht zu wenig Schwefelsäure genommen hat. Dampft man nämlich einen Tropfen der Lösung auf einem Platinblech bis zur Trockenheit ab, so mufs derselbe in dem Augenblick, in welchem die weifsen Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen, durch die stattfindende Bildung des wasserfreien Salzes *c* pfirsichblüthroth werden.

Es ist schwierig, das Salz aus der blauen Lösung krystallisirt zu erhalten. Diefs gelingt noch am besten, wenn man zu einer nicht allzu concentrirten Lösung desselben nur so viel wäfsrigen Weingeist setzt, dafs dadurch kein Niederschlag erfolgt, dann das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit einer Blase verbindet und lange genug stehen läfst. Es krystallisirt in seiner blauen Modification in schönen Octaëdern, die in ihrer Farbenwandlung viele Aehnlichkeit mit dem Chromalaun haben, und gewöhnlich so gruppirt sind, dafs an jeder pyramidalen Ecke eines Octaëders ein anderes mit ersterem in

Digitized by Google

paralleler Stellung sich befindet. Die Dichte des mit Alkohol gefällten Salzes beträgt bei 22° C. 1,696; es ist leicht in Wasser löslich, indem 120 Th. desselben nur 100 Th. Wasser von 20° zur Lösung bedürfen.

Aus den so eben beschriebenen Thatsachen geht nun hervor:

a) Dafs es zwei verschiedene Modificationen der wäfsrigen Lösung des neutralen schwefelsauren Chromoxyds giebt. Die eine ist unter allen Umständen nur grün, die andere ist blau, im durchscheinenden directen Sonnen- oder Kerzenlichte aber schön rubinroth; die erste soll in der Folge nur die grüne, die zweite die blaue Modification genannt werden. Die grüne Modification könnte man auch füglich die amorphe nennen, da das neutrale schwefelsaure Chromoxyd, so lange es sich in derselben befindet, weder selbst krystallisirt, noch andere krystallisirbare Verbindungen eingeht.

b) Dafs die grüne Modification nach und nach von selbst in die blaue übergeht, und dafs diese durch eine Erhitzung, die zwischen 65° und 70° liegt, in die erste zurückgeführt werden kann, dafs also eigentlich nur in der blauen Modification die Anordnung der Molecüle eine stabile ist.

Was ist nun die Ursache dieses merkwürdigen, dem des Chromkalialauns ganz analogen Verhaltens? Die auf ähnliche Fragen so oft gegebene Antwort — eine Veränderung in der Lage der Molecüle — ist so allgemein, dafs dadurch unsere Einsicht in die Natur dieser Körper um gar nichts gefördert wird. Um der Lösung derselben etwas näher zu kommen, war vor Allem die Kenntnifs der Zusammensetzung des Salzes in der blauen Modification nothwendig. Ich nahm zu diesem Behufe das durch Alkohol gefällte, wohl ausgewaschene Salz, das so lange bei 35° C. getrocknet war, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, und fand, dafs 100 Th. desselben enthalten:

Digitized by Google

Chromoxyd	24,415	enthalten	Sauerstoff	7,3
Schwefelsäure	35,472	-	-	21,3
Wasser	40,113	-	-	35,6
	100,00.			

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen dieser Körper respectiv wie 1 : 3 : 5, und die Formel für das Salz ist:

$$Cr_2O_3 + 3SO_3 + 15H_2O \ldots\ldots (d)$$

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung des Salzes ist:

Chromoxyd	23,94
Schwefelsäure	35,84
Wasser	40,22
	100,00.

Wird das trockne Salz erwärmt, so geht es erst bei 100° in die grüne Modification über, indem es zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, die später eine grüne gummiartige Masse bildet. Bei diesem Uebergange verliert es 10 Aeq. Wasser, welche nach Graham's Ansicht Krystallwasser sind, während das Constitutionswasser nur 5 Aeq. beträgt. Die letzten Antheile Wasser können erst bei einer Temperatur entfernt werden, die über dem Siedpunkt des Leinöls liegt; dabei wird das Salz pfirsichblüthroth, und ist in die wasserfreie Verbindung (*c*) übergegangen. Es mufs bemerkt werden, dafs die Analyse mit einem Salz angestellt wurde, das durch Fällung und Auswaschen mit Alkohol erhalten war. Es wäre daher sehr möglich, dafs demselben durch den Alkohol etwas Wasser entzogen worden, und dafs daher die Menge desselben etwas zu klein gefunden wurde. Ich konnte bisher noch nicht so viele Krystalle erhalten, um eine genaue Bestimmung des Wassergehaltes derselben vornehmen zu können. Indefs gab die Analyse eines Salzes, das nicht mit Alkohol ausgewaschen war, Zah-

Digitized by Google

len, die nahe einem Wassergehalt von 16 Atomen entsprechen, in welchem Falle das Constitutionswasser 6 At. betrüge.

Der Umstand, dafs das Salz in der grünen Modification nicht krystallisirbar ist, während es in der blauen Krystalle mit einer bestimmten Anzahl von Atomen Wasser bildet; ferner die Thatsache, dafs das trockne Salz bei der Temperatur, bei welcher es anfängt Wasser zu verlieren, in die grüne Modification übergeht, können auf den Gedanken führen, dafs diese beiden Modificationen nur darin ihren Grund haben, dafs in der einen, nämlich in der blauen, sich eine gewisse Anzahl von Wasseratomen in chemischer Verbindung mit dem Salze befindet, während sie in der grünen diese Verbindung wieder verlassen haben, und dafs diese Trennung, wenn das Salz gelöst ist, schon durch eine Temperaturerhöhung bis zu 65° C. verfolgt. In der That fehlt es nicht an ähnlichen Vorgängen in der Chemie, so z. B. wird das mit Aetzkali gefällte Kupferoxydhydrat, seines Hydratwassers, obwohl in Wasser vertheilt, schon vor dem Sieden beraubt. Aehnliches findet bei den phosphorsauren Salzen und vielen organischen Verbindungen statt.

Der folgende Versuch scheint mir indefs die oben ausgesprochene Ansicht direct zu beweisen. Bringt man in eine gewöhnliche Proberöhre eine etwa 8 Linien hohe Säule einer nicht zu concentrirten Lösung des Salzes in der blauen Modification, und giefst darauf vorsichtig eine 4 bis 5 Zoll hohe Schicht von absolutem Alkohol, so erfolgt die Mischung der beiden Flüssigkeiten nur innerhalb eines schmalen Streifens, ohne dafs dabei eine Fällung eintritt, und die noch unveränderte Salzlösung am unteren Theile der Röhre erscheint im durchfallenden Kerzenlichte rubinroth, wie vorher. Nach einiger Zeit verschwindet aber diese Farbe immer mehr, und zwar von oben herab, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit unter allen Umständen rein grün erscheint. Das Salz

Digitized by Google

ist nun wirklich in die grüne Modification übergegangen; denn schüttelt man beide Flüssigkeiten jetzt durch einander, so scheidet sich das Salz (*d*) nicht ab. Offenbar wurde hier die Umwandlung nur durch wasserentziehende Kraft des Alkohols bewirkt.

Wahrscheinlich finden dieselben Verhältnisse auch bei anderen Verbindungen statt; es sind jedoch bei keinem so auffallende Farbenerscheinungen damit verknüpft, weswegen sie uns entweder entgehen, oder wir sie andern Kräften zuschreiben.

Man wird bemerken, dafs die Kerzenflamme ein vortreffliches Reagens für diese verschiedenen Zustände ist, und in der Folge werden wir uns derselben noch öfter bedienen.

Es ist bekannt, dafs eine wäfsrige Lösung des Chromkalialauns, dieses schönen, von Fischer [1]) im Jahre 1819 zuerst dargestellten, Doppelsalzes, dessen Zusammensetzung Cr_2O_3 , $3SO_3+KO$, SO_3+24H_2O ist, beim Erwärmen dieselbe Erscheinung zeigt, wie das so eben beschriebene Salz, und wirklich kann man die Auflösung beider weder durch ihre Farbe, sowohl vor als nach der Erwärmung, von einander unterscheiden. Die Aehnlichkeit beider Verbindungen geht aber noch weiter. Nach Fischer krystallisirt aus der Lösung dieses Alauns, wenn sie durch Kochen grün geworden ist, schwefelsaures Kali, dieſs geschieht jedoch nur beim Erkalten einer sehr concentrirten Lösung desselben, und immer nur in geringer Menge. Das Salz ist aber, wie man bisher geglaubt hat, nicht für immer zerstört; denn wenn man die Lösung desselben durch Kochen grün macht, und sie dann sich selbst überläfst, so kehrt sie, wie dieſs beim Salze (*d*) der Fall ist, in die blaue Modification zurück, und es schiefst wieder der Chromalaun in schönen Octaëdern, wie vorher, an. Ein Theil der Flüssigkeit bleibt jedoch grün, und trocknet zu einer nicht

1) Kastner's Archiv, Bd. XIV S. 164.

Digitized by Google

krystallisirbaren Masse ein, die beim abermaligen Auflösen auf's Neue Alaun giebt, so dafs man fast die ursprüngliche Menge desselben wieder erhalten kann. Es stimmt also auch hierin der Chromkalialaun mit dem Salze (*d*) überein, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs er sein Verhalten gegen das Licht und die Wärme diesem Salze verdankt, welchem also auch die nämliche Ursache zu Grunde liegen mufs. In der That zeigt eine Auflösung dieses Alauns, mit Alkohol übergossen, ganz dieselben, oben beim Salze (*d*) beschriebenen Erscheinungen, und was die chemische Zusammensetzung beider Salze betrifft, so sieht man, aus derselben ebenfalls, dafs der Chromkalialaun eine Verbindung von 1 Aeq. des Salzes (*d*) mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali und 8 Aeq. Wasser ist; denn man erhält denselben unmittelbar, wenn man einer concentrirten Auflösung des Salzes (*d*) (es versteht sich in der blauen Modification, d. h. mit 16 At. chemisch gebundenen Wassers) Kali und Schwefelsäure in gehöriger Menge hinzusetzt.

Eine zweckmäfsigere, besonders im Grofsen anwendbare Bereitungsart des Chromkalialauns ist aber die, in eine Auflösung des zweifach chromsauren Kalis, der man 1 At. Schwefelsäure zugesetzt hat (eine Flüssigkeit, die bekanntlich Persoz zur Absorption der schwefligen Säure braucht, wozu sie auch vortrefflich dient), so lange schweflige Säure zu leiten, als diese noch absorbirt wird, dabei aber zu sorgen, dafs sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärme [1]). Der hiebei stattfindende Proceſs ist folgender:

1) Ich kann es nicht unterlassen, schon hier vorläufig von einem interessanten Salze zu sprechen, das sich bei dieser Gelegenheit bildete. Es schieden sich nämlich, nachdem die Mischung des zweifach chromsauren Kalis und der Schwefelsäure längere Zeit mit schwefliger Säure behandelt war, blafsgrüne haarförmige, gleichsam in einander gefilzte Krystalle aus, deren Zusammensetzung merkwürdig zu seyn scheint. Sie enthalten nämlich nebst Chromoxyd und Kali eine Kohlenwasser-

Digitized by Google

$$Cr_2O_3 , 3SO_3 \left\{ \begin{matrix} 2CrO_3 + KO \\ 3S\ O_2 \quad SO_3 \end{matrix} \right\} KO , SO_3.$$

Noch einfacher aber kostspieliger ist die bekannte von Fischer [1]) angegebene Methode mittelst Alkohol, nur mufs man zu 3 Th. doppelt chromsauren Kali 4 Th. englische Schwefelsäure setzen, nämlich auf 1 At. doppelt chromsaures Kali 4 At. Schwefelsäure, und durch gehörige Verdünnung der Flüssigkeit einer zu starken Erhitzung derselben vorbeugen. Vom Weingeist wird nach und nach so lange hinzugefügt, als noch eine Reaction erfolgt. Wollte man einfach chromsaures Kali anwenden, so käme auf 2 At. desselben 5 At. Schwefelsäure, d. h. auf 4 Th. des Salzes 5 Th. englische Schwefelsäure. Hiebei wird jedoch 1 At. schwefelsaures Kali gebildet, weswegen es nicht vortheilhaft ist, sich des letzteren Salzes zu bedienen.

Aus allem diesen gehen nun die Bedingungen klar hervor, unter welchem der Chromkalialaun gebildet werden kann. Sie bestehen nicht nur in einer hinreichenden

stoffverbindung, und scheinen denen von Zeise und Gros dargestellten Platinsalzen nicht unähnlich zu seyn. Die Gegenwart von Kohlenstoff in einem Salze, das sich mit Körpern abgeschieden hatte, in welchen dieser Stoff anscheinend nicht enthalten war, setzte mich in nicht geringe Verwunderung, die Betrachtung aber, dafs sich Kohlenoxyd-Kali so wie krokonsaures, rhodizonsaures und kleesaures Kali u. dergl. bilden, wenn kohlensaures Kali bei höherer Temperatur mit desoxydirenden Körpern in Verbindung komme, wie dieſs bei der Bereitung des Kaliums der Fall ist, halfen mir auf die Spur, da es sehr leicht der Fall seyn konnte, dafs bei der Bereitung des zweifach chromsauren Kalis ganz etwas Aehnliches mit der Kohlensäure des dabei verwendeten kohlensauren Kalis vor sich gehe. Ich verbrannte daher zweifach chromsaures Kali mit Kupferoxyd, und erhielt wirklich nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Da mir die hier angeführten Thatsachen in mancher Beziehung Beachtung zu verdienen scheinen, so bin ich so eben mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftiget.

1) Kastner's Archiv, Bd. 164.

Digitized by Google

den Menge von Schwefelsäure, um das Chromoxyd in neutrales, schwefelsaures Chromoxyd und das Kali in schwefelsaures Kali umzuwandeln; sondern es ist noch erforderlich, dafs mit ersterem Salze auch die nothwendige Menge Wasser chemisch verbunden sey, das heifst, dafs es in der blauen Modification angewendet werde.

Es war nun auch sehr wahrscheinlich, dafs sich unter denselben Bedingungen ähnliche Doppelsalze bilden werden, was auch wirklich der Fall ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Um das Doppelsalz mit Ammoniak zu erhalten, wurde eine concentrirte Auflösung des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt, es entstand sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bedeutend vermehrte. Derselbe wurde von der übrigen Flüssigkeit abgesondert, in Wasser gelöst, durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, und auf diese Weise schöne, dunkel violette, im durchgelassenen Lichte rubinrothe Octaëder, die in Combination mit dem Hexaëder und dem einkantigen Tetragonaldodecaëder sich befinden, erhalten, und die überhaupt ganz dem Chromkali-Alaun gleichen.

Eine mit 2,429 Grm. angestellte Analyse dieses Salzes gab folgendes, der Bequemlichkeit wegen mit 10 multiplicirtes Resultat:

Schwefelsäure	8,04
Chromoxyd	3,95
Verlust	12,30.

Dieser Verlust besteht aus dem Ammoniak und dem Wasser, welche in dem Salze enthalten sind. Da die Schwefelsäure so in die beiden Basen vertheilt seyn mufs, dafs 3 Aeq. derselben an das Chromoxyd, 1 Aeq. hingegen an das Ammoniak gebunden ist, so ergiebt sich hiebei folgende Zusammensetzung des Chromammoniakalauns:

Digitized by Google

Chromoxyd	3,980	= 1,18	Sauerstoff
Schwefelsäure	5,916	= 3,54	-
Ammoniak	0,909		
Schwefelsäure	2,124	= 1,17	-
Wasser	11,391	= 10,12	-
	24,290.		

Die Sauerstoffmengen der einzelnen Bestandtheile verhalten sich also resp. wie:

3 : 9 : 3 : 24

und die Formel für das Doppelsalz ist demnach:

$Cr_2O_3, 3SO_3 + N_2H_6, SO_3 + 24H_2O$ . . (*e*)

Berechnet man die Zusammensetzung desselben sowohl nach dieser Formel als nach den Analysen auf 100 Th., so findet man:

	Berechnet.	Gefunden.
Chromoxyd	16,94	16,26
Schwefelsäure	25,33	24,36
Ammoniak	3,66	3,74
Schwefelsäure	8,46	8,74
Wasser	45,61	46,90
	100,00	100,00.

Die Dichte des Chromammoniakalauns beträgt bei 21° C. 1,738. Derselbe verwittert an der Luft langsam, und überzieht sich dabei mit einem licht perlgrauen Pulver; erwärmt schmilzt er bei 100° C. zu einer grünen, keinen Dichroismus zeigenden Flüssigkeit, und giebt dabei 18 Aeq. Wasser ab, dann erstarrt er zu einer licht grünen Masse, die noch 6 Aeq. Wasser enthält, welche erst über 300° weggetrieben werden können.

Wird die Auflösung des Ammoniakalauns, welche der des entsprechenden Kalisalzes an Farbe ganz gleicht, erhitzt, so geht sie, wie diese, bei 75° bis 80° C. ebenfalls in's Grasgrüne über, und nun ist das Doppelsalz ebenfalls zerstört; denn es krystallisirt nichts mehr aus der Lösung, sondern diese trocknet zu einer grünen Masse

Digitized by Google

ein; verdünnt man sie aber mit Wasser und läfst sie dann längere Zeit, etwa 10 Tage, stehen, so erscheinen auf's Neue die schönen Octaëder dieses Alauns, und nach und nach stellt sich derselbe fast ganz wieder her. Weingeist fällt diesen Alaun vollständig, was ein gutes Mittel ist, ihn zu reinigen. Auch dient dieses Verhalten dazu, die allmälig vorsichgehende Wiederherstellung dieses Alauns zu zeigen; denn wird die Lösung desselben vor dem Zusatz des Weingeistes bis zum Kochen erhitzt, so fällt derselbe nichts Krystallinisches, und die Flüssigkeit mischt sich bei inniger Concentration nicht damit, hat man aber die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so fällt der Alkohol wieder den Alaun.

Chromnatron-Alaun auf directem Wege, durch Vereinigen des Salzes (*d*) mit schwefelsaurem Natron darzustellen, wollte nicht gelingen; ich schlug daher den indirecten Weg ein, nämlich durch Desoxydation des chromsauren Natrons, dem Schwefelsäure zugesetzt war, mittelst Alkohol. Unter der Voraussetzung, dafs dieses Doppelsalz den übrigen Alaunen analog zusammengesetzt sey, mufste zu einem Aequivalent doppelt chromsaurem Natron $NaO+2CrO_3 4Aq$. Schwefelsäure gesetzt werden:

$$\begin{array}{l} NaO+Cr_2O_3+SO_3 \\ SO_3+3SO_3 \\ \hline Na,SO_3+Cr_2O_3,3SO_3. \end{array}$$

Dieſs giebt auf 16,95 doppelt chromsaures Natron 24,6 zweites Schwefelsäurehydrat, oder annähernd diese beiden Substanzen im Verhältnisse wie 2 : 3. Der Weingeist wird mit derselben Vorsicht hinzugesetzt wie oben beim Chromkalialaun angegeben wurde, um Erhitzung zu vermeiden. Die Reaction ist sehr heftig und mit Entwicklung von Aldehyd verbunden. Nach längerem Kochen scheidet sich der Natronchrom-Alaun in einer warzenförmigen violetten Masse aus, die, krystallisirt zu erhalten, bisher auf keine Weise gelungen ist; eine Eigen-

Digitized by Google

schaft, welche dieser Alaun mit den meisten andern Natrondoppelsalzen theilt.

Obwohl unter diesen Umständen die Zusammensetzung des Natronchrom-Alauns nicht zweifelhaft war, so wurde doch eine Analyse desselben vorgenommen, die ebenfalls eine, den anderen Alaunen ganz analoge Zusammensetzung gab, nämlich:

$$Cr_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24H_2O \quad . . (f)$$

Auch dieser Alaun verliert bei 100° C. 16 Aeq. Wasser; er verwittert schneller an der Luft, und ist leichter im Wasser löslich als die beiden andern Chromalaune. Die Auflösung desselben in Wasser zeigt alle Eigenschaften, die den Lösungen der andern beiden Doppelsalze zukommen.

Hiedurch ist also die merkwürdige Gruppe der Alaune, d. h. der schwefelsauren Doppelsalze, welche 24 Atome Wasser enthalten, von denen 6 fester gebunden sind als die übrigen 18, und die sämmtlich in Formen des Tessularsystems krystallisiren, mit zwei neuen Gliedern vermehrt.

Um die Reihe der hier besprochenen Salze zu vervollständigen, wäre es auch nothwendig gewesen, ein saures schwefelsaures Chromoxyd darzustellen. Dieſs wollte indeſs nicht gelingen, und es ist mir sehr wahrscheinlich, daſs ein solches für sich nicht bestehen könne. Dagegen aber scheint es eine Gruppe von Doppelsalzen zu geben, in welchen das Chromoxyd mit 6 Aeq. Schwefelsäure verbunden ist.

Als ich nämlich zu einer Lösung des Salzes (*d*) noch Schwefelsäure hinzufügte, wurde durch Alkohol anfangs wieder dasselbe Salz gefällt, die Flüssigkeit blieb aber grün, und ein weiterer Zusatz von Alkohol brachte keinen Niederschlag mehr hervor. Durch einen geringen Zusatz von Wasser wurde noch etwas von dem Salze (*d*) gefällt. Als ich nun so viel Ammoniak hinzusetzte, daſs die Flüssigkeit noch schwach sauer rea-

Digitized by Google

girte, schied sich anfangs eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit ab, die so zusammengesetzt war, dafs beiläufig auf 1 At. Sauerstoff der Basis 9 Sauerstoff der Säure kommen, nach längerem Stehen aber setzte sich, während die Flüssigkeit ganz wasserhell wurde, ein lichtgrünes Salz ab, das, nebst Schwefelsäure und Chromoxyd, auch Ammoniak und Wasser enthielt. Die Zusammensetzung dieses Salzes war folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq.	Chromoxyd	10,04	10,12
6 -	Schwefelsäure	30,07	30,03
14 -	Ammoniak	30,03	29,96
14 -	Schwefelsäure	70,16	69,21
33 -	Wasser	37,12	38,00
		177,32	177,32.

Zu dieser Analyse hatte ein Salz gedient, das bei etwa 30° C. getrocknet war; ein bei 100° C. getrocknetes Salz gab nahe 32 Aeq. Wasser; die Formel für dasselbe wäre demnach folgende:

$$Cr_2O_3, 6SO_3 + 14(N_2H_6, SO_3) + 32H_2O.$$

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist jedoch so wenig wahrscheinlich, dafs man vermuthen mufs, ein Theil des schwefelsauren Ammoniaks sey demselben nur mechanisch beigemengt. Indefs geht daraus dennoch hervor, dafs das saure schwefelsaure Chromoxyd in Verbindungen bestehen, und wahrscheinlich mit anderen schwefelsauren Salzen Doppelsalze bilden könne. Obwohl ich verschiedene Versuche, diese zu erhalten, angestellt habe, so waren die Resultate derselben nicht genügend, um auf diese Klasse von Verbindungen einiges Licht zu werfen, und es mufs daher die nähere Ausmittlung ihrer Natur von einem ausgedehnteren Studium desselben erwartet werden.

Aus den hier vorliegenden Untersuchungen ergeben sich folgende Hauptresultate:

Digitized by Google

1) Dafs das Chromoxyd mit der Schwefelsäure eine Reihe von Salzen bilde, die mit denen der Thonerde in vieler Beziehung Aehnlichkeit besitzen. Diese Salze sind:

a) $Cr_2O_3 + 2SO_3$

b) $Cr_2O_3 + 2SO_3 + 15H_2O$

c) $Cr_2O_3 + 3SO_3$

d) $Cr_2O_3 + 3SO_3 + 15H_2O$.

Ferner, dafs nebst dem bereits bekannten Chromkali-Alaun auch ein diesem ganz analoger Ammoniak- und Natron-Alaun bestehe, nämlich:

e) $Cr_2O_3, 3SO_3 + N_2H_6, SO_3 + 2H_2O$

f) $Cr_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 2H_2O$

und dafs das Chromoxydhydrat

$$Cr_2O_3 + 6H_2O$$

ist.

2) Dafs die Veränderung, welche verschiedene Chromsalze bei der Erwärmung bis 70° C. erleiden, davon herrührt, dafs das Wasser, welches vorher in der chemischen Verbindung enthalten war, nun aus derselben tritt, dafs sich diese Verbindung durch Aufnahme von Wasser immer wieder herzustellen suche, und dafs daraus der Uebergang der grünen Modification in die blaue bestehe, ungefähr, um nur ein Beispiel anzuführen, so wie die Para- und Meta-Phosphorsäure in Berührung mit Wasser nach und nach in die gewöhnliche übergeht. Hieraus ist es nun klar, warum die verschiedenen Chromalaune nur mit der blauen Modification des neutralen schwefelsauren Chromoxyds unmittelbar gebildet werden können, während bei Anwendung der grünen Modification diefs nur nach und nach geschieht, woraus sich die Bedingungen für die Darstellung derselben ergeben.

Grätz, den 28. Juli 1841.

Digitized by Google

II. *Thermo-chemische Untersuchungen;* von H. Hefs.

(Schluſs von S. 512.)

Wärme-Entwicklung durch Salpetersäure und Wasser.

90) Vor meinen Untersuchungen wuſste man, daſs die Schwefelsäure mehre bestimmte Verbindungen mit dem Wasser eingeht. Diese Verbindungen unterscheiden sich durch ziemlich scharfe Merkmale, woran man sie erkennen kann. Anders verhält es sich mit der Salpetersäure. Man glaubt die Säure $\dot{H}\ddot{\dot{N}}$ zu kennen; mit Sicherheit kennt man die Säure $\dot{H}^5\ddot{\dot{N}}$, die stabilste Verbindung, die einzige, welche ohne Zersetzung destillirt. Destillirt man eine schwächere Säure, so concentrirt sie sich in der Retorte, bis sie die Zusammensetzung $\dot{H}^5\ddot{\dot{N}}$ erlangt hat; unterwirft man eine stärkere Säure der Destillation, so geht eine noch stärkere Säure in die Vorlage über, bis die Retorte nur $\dot{H}^5\ddot{\dot{N}}$ enthält. Dieſs ist also fast die einzige Säure, die man sich mit Leichtigkeit verschaffen kann.

Um die Säuren $\dot{H}^2\ddot{\dot{N}}$, $\dot{H}^3\ddot{\dot{N}}$ etc. zu erhalten, nahm ich Säuren von verschiedener Dichtigkeit, und mischte sie mit einander, bis die verlangte Dichtigkeit erreicht war. Zu dieser Arbeit bediente ich mich der Tafeln von Ure. Keine der intermediären Verbindungen besitzt hervorstechende Eigenschaften, woran man sie leicht unterscheiden könnte. Nur die entwickelten Wärmemengen sind es, welche uns über ihre wirkliche Existenz aufklären können.

Im Voraus muſs ich bemerken, daſs die Salpetersäure im Allgemeinen sehr unangenehm zu behandeln ist,

Digitized by Google

und, vermöge ihrer Natur, alle Operationen weit schwieriger macht, so dafs man keine so scharfen Resultate erwarten darf, wie bei der Schwefelsäure. Um nur Einer Schwierigkeit zu erwähnen, so konnte ich nicht den Calorimeter gebrauchen, da er sonst hätte inwendig von Platin seyn müssen, und selbst diese Vorsicht reicht noch nicht hin: es mufs Metall an Metall schliefsen, und das läfst sich schwer bei einem Apparat ausführen, den man Temperatur-Variationen aussetzen mufs. Ich mufste mich also auf die Mengungsmethode beschränken, da sie in Glasgefäfsen ausgeführt werden kann. Allein diese bietet ziemlich bedeutende Uebelstände dar: sie setzt voraus, dafs die Mengung beider Flüssigkeiten instantan geschehe, was natürlich nicht der Fall seyn kann; sie setzt auch voraus, dafs das Thermometer die Temperatur in demselben Augenblick anzeige, wo die Mengung vor sich geht. Da sich keine dieser beiden Bedingungen streng erfüllen läfst, so kann man sich ihrem Einflufs nur durch eine Berichtigung entziehen, die, für diesen Fall, eine gewisse Willkührlichkeit hat. Selbst die Beobachtung des Thermometers ist Unsicherheiten ausgesetzt. Bedient man sich eines sehr empfindlichen Thermometers, so geschieht es meistens, dafs man Orte berührt, wo die Mengung nur erst theilweise ist, und die Anhäufung der Wärme weit bedeutender ist als die mittlere Temperatur, welche die gesammte Flüssigkeit erlangen soll. Das Thermometer steigt rasch um einige Grade höher als die Temperatur, welche es anzeigen soll. So wie die erhitzte Flüssigkeit sich gleichförmig mit dem Wasser-Ueberschufs mengt, den man gewöhnlich anwendet, fällt das Thermometer wieder. Man kann also nicht das Maximum beobachten. Während es sinkt mufs man also den Punkt erfassen, welcher die mittlere Temperatur der gesammten Flüssigkeit anzeigt. Obwohl das Sinken der Temperatur, welches aus der gleichförmigen Mengung entspringt, weit rascher ist als das, welches von dem ursprünglichen Wär-

Digitized by Google

meverlust, von der Ausstrahlung des Gefäfses (vom Momente der vollendeten Mengung an) herrührt, so ist es doch immer schwierig den rechten Augenblick für die Beobachtung zu ergreifen. Man mufs dazu mehre Beobachtungen mit verschiedenen Thermometern machen. Ich machte deren wenigstens drei: die erste mit einem Thermometer von mäfsiger Empfindlichkeit, welches nur Grade und nicht deren Unterabtheilungen angab; die Flüssigkeit hatte Zeit sich genau zu mengen, ehe das Thermometer sein Maximum erreichte. Diese Beobachtung gab die wahre Temperatur bis auf einen Bruchtheil eines Grades an. Dann wurde der Versuch mit einem sehr empfindlichen, Zehntel eines Grades angebenden Thermometer wiederholt, und darauf, zur Bestätigung, mit einem andern Thermometer, welches ebenfalls Zehntelgrade angab, aber weniger empfindlich als das erstere war. Ich nahm das Mittel aus diesen drei beobachteten Temperaturen.

91) Die erste Schwierigkeit, auf die ich stiefs, war die: eine Säure zu bekommen, die nur ein Atom Wasser enthalte. Diese Säure ist längst bekannt. Indefs bereitet man eine Säure von dieser Concentration nicht häufig, da man sie nur sehr selten gebraucht. Die ältere Methode bestand darin, dafs man ein Atom trocknen Salpeters durch ein Atom vollkommen concentrirter Schwefelsäure zersetzte. Später gab Phillips zuerst an, dafs man die Operation sehr erleichtere, wenn man zwei Atomen Schwefelsäure nehme. Mitscherlich schrieb in seinem Handbuch der Chemie dasselbe Verfahren vor. In Formeln übersetzt, ist die Zersetzung, nach ihm, folgende: $\dot{K}\ddot{N}$ und $2\dot{H}\ddot{S}=\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}$ und $\dot{H}\ddot{N}$. Er nimmt an, das saure schwefelsaure Kali bleibe wasserhaltig in der Retorte zurück. Indefs ist dem nicht also. Wir haben oben gesehen, dafs die Zusammensetzung des Bisulfats ist: $\dot{K}\ddot{S}^2+\dot{H}$. Nach der alten Betrachtungsweise der Constitution dieses Salzes war es natürlich vorauszusehen, dafs es Wasser mit Kraft zurückhalte, während

Digitized by Google

wir gegenwärtig wissen, dafs diefs Wasser darin nur durch eine sehr schwache Verwandtschaft zurückgehalten wird. Auch übersteigt die Temperatur, bei welcher das Wasser zu entweichen anfängt, nur wenig den Schmelzpunkt des Salzes. Allein selbst wenn man merkliche Unterschiede für das Salz im isolirten Zustande annähme, so, wie wir bald sehen werden, berechtigte diefs nicht zu einem Schlufs hinsichtlich der Art, wie sich dieses Wasseratom bei einer verwickelteren Zersetzung verhalten werde. Ich liefs concentrirte Salpetersäure bereiten, durch eine in dergleichen Arbeiten sehr geübte Person, der ich eingeschärft hatte, genau zwei Atome Schwefelsäure zu nehmen; allein die erhaltene Säure hatte nicht die gewünschte Dichte. Darauf machte ich mich daran, die Bereitung der Salpetersäure zu studiren, und beobachtete dabei Folgendes.

92) Schüttet man auf gepülvertes und vollkommen trocknes salpetersaures Kali zwei Aequivalente Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$), so erhitzt sich das Gemenge beträchtlich, und es bilden sich, selbst wenn der Salpeter vollkommen chlorfrei ist, röthliche Dämpfe, welche salpetrige Säure sind. — Die Temperatur des Gemenges steigt so, dafs die Salpetersäure in die Vorlage überzugehen anfängt. Berzelius sagt positiv, dafs die Salpetersäure nach der Schwefelsäure die stärkste Verwandtschaft habe. Offenbar ist der Unterschied in den Verwandtschaften beider Säuren nicht grofs genug, um diese starke Wärme-Entwicklung zu erklären, und da es gewifs ist, dafs wir uns über den Vorgang bei einer Zersetzung nicht genau Rechenschaft geben können, wenn wir nicht auf die entwickelten Wärmemengen Rücksicht nehmen, so wird es nöthig, in dem besagten Falle die Quelle dieser Wärme aufzusuchen. Die Wärme-Entwicklung findet statt, man mag ein Atom oder zwei Atome Schwefelsäure anwenden. Man könnte also vermuthen, es würde in dem einen dieser Fälle alle Salpetersäure, und in dem andern

Digitized by Google

nur die Hälfte ausgetrieben, und die Schwefelsäure bilde Bisulfat mit dem Sulfat. Für den Augenblick ist es nicht möglich, diefs zu bejahen oder zu verneinen; nur scheint die Wärme, erzeugt von den zwei Atomen Schwefelsäure, die folglich Bisulfat mit der ganzen Menge Kali hätten bilden müssen, nicht im Verhältnifs zur Menge der Säure zu stehen. Ich nahm daher neutrales schwefelsaures Kali und schüttete concentrirte Salpetersäure darauf; es fand eine Wärme-Entwicklung statt, wie im umgekehrten Fall. Man mufs hier bemerken, dafs es, nach den Grundsätzen der Thermochemie, einer äufseren Wärmequelle bedarf, wenn eine schwächere Säure eine stärkere austreiben soll. Es bildet sich also zwischen dem schwefelsauren Kali und der Salpetersäure eine bisher noch nicht wahrgenommene Verbindung, die vermuthlich dem Bisulfat entspricht. Dieses macht, dafs, selbst bei Anwendung von nur einem Atom Schwefelsäure, alle zur Bildung eines sauren Salzes und zur Entwicklung der aequivalenten Wärme erforderlichen Bedingungen vorhanden sind. Diese Erklärung wird erst nach genauer Bestimmung dieser Wärme vollständig seyn; allein für den Augenblick fehlte es mir an einem zweckmäfsigen Apparat.

Aus dem Gesagten folgt, dafs, wenn man nur ein Atom Schwefelsäure anwendet, alle Salpetersäure verbunden bleibt, und dafs es zur Zersetzung der Verbindung der Hülfe von Wärme bedarf. Wendet man das Doppelte an Schwefelsäure an, so wird eine gewisse Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt, und sie bedarf, um entwickelt zu werden, nur der gerade zu ihrer Umwandlung in Dampf erforderlichen Wärmemenge. — In beiden Fällen wird ein Theil dieser Wärme durch die Zersetzung selbst geliefert. — Begreiflich müfste man, bei Anwendung zweier Atomen Schwefelsäure, und bei gehöriger Mäfsigung der Wärme, die Destillation ohne alle Zersetzung der Salpetersäure ausführen können; allein in

Digitized by Google

der Praxis ist dieſs unmöglich; niemals gelingt es bei Bereitung der concentrirten Säure alle Bildung rother Dämpfe zu verhindern. Zu Anfange der Operation ist die in der Retorte enthaltene Masse sichtlich ein Gemenge von einer flüssigen Säure und einem körnigen Salz. Allein diese partielle Zersetzung bietet keinen ernsten Uebelstand; denn in einem hinreichend erkalteten Condensator bildet sich die Säure mit groſser Leichtigkeit wieder, und man erhält ein Product, welches nur schwach gelb ist. — Dieser letzte Umstand macht, daſs man sich in Fabriken nur schwer zur Anwendung zweier Atome Schwefelsäure entschlieſst; die gröſsere Ausgabe würde keineswegs compensirt seyn.

93) Bei Anwendung zweier Atome Schwefelsäure zerfällt die Destillation der Salpetersäure in zwei wohl geschiedene Epochen. Zuerst geht die flüssige Säure über; sie erfordert eine äuſserst gemäſsigte Säure. Was während dieser Periode übergeht ist $\dot{H}\ddot{N}$ Säure, mit einem Atom Wasser; sie bildet fast die Hälfte der ganzen Menge. Am Schlusse dieser Periode muſs man die Vorlage wechseln; denn was hernach übergeht, wenn die Salzmasse zu schmelzen beginnt, ist Säure mit 2 Atomen Wasser: $\dot{H}^2\ddot{N}$. Die Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{N}$, hat mehr Verwandtschaft zum Wasser als das saure schwefelsaure Kali, entzieht es also diesem.

94) Durch Vermengung von Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{N}$, mit einem Ueberschuſs an Wasser, Berücksichtigung des Glases und der Wärmecapacität der Flüssigkeit am Ende des Versuchs, fand ich, daſs die Säure $\dot{H}\ddot{N}$ entwickelte:

	194,8
	192,8
Mittel	193,8

Eben so mit der $\dot{H}^2\ddot{N}$ verfahrend, erhielt ich 158
mit der Säure $\dot{H}^3\ddot{N}$ 114,2

Digitized by Google

mit der Säure $\dot{H}^5\dddot{N}$ 73,3

\- - - $\dot{H}^6\dddot{N}$ 56,8

\- - - $\dot{H}^8\dddot{N}$ 37,28

95) Es scheint aufser Zweifel, dafs die Salpetersäure, $\dot{H}\dddot{N}$, mit einem Ueberschufs an Wasser genau so viel Wärme entwickelt als die Schwefelsäure, $\dot{H}\ddot{S}$, nur mufs man erwägen, dafs die streng erforderlichen Wassermengen verschieden sind, weil bei der Salpetersäure das zweite Atom Wasser nur ein Aequivalent Wärmestoff entwickelt, das dritte eins, das vierte, fünfte, und sechste jedes ein halbes, das siebente und achte ein halbes. Hienach wären die berechneten Mengen:

		mit Ueberschufs	gefunden
$\dot{H}\dddot{N}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}\dddot{N}$ 194,25	193,8
$\dot{H}^2\dddot{N}+\dot{H}$	38,85	$\dot{H}^3\dddot{N}$ 155,40	158,0
$\dot{H}^3\dddot{N}+\dot{H}^2$	38,85	$\dot{H}^3\dddot{N}$ 116,55	114,2
$\dot{H}^5\dddot{N}+\dot{H}$	19,43	$\dot{H}^5\dddot{N}$ 77,68	73,2
$\dot{H}^6\dddot{N}+\dot{H}^x$	38,85	$\dot{H}^6\dddot{N}$ 58,27	56,88
		$\dot{H}^8\dddot{N}$ 38,85	37,78

Um zu prüfen, ob das vierte und fünfte Atom Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, machte ich den Versuch mit der Säure $\dddot{N}\dot{H}^4$; sie gab mit dem Ueberschufs an Wasser 98,6 Wärme, und da 2,5.38,84=97,1, so sieht man, dafs die Voraussetzung sich bestätigte.

96) Wollen wir die Austreibung der Wärme durch Zusatz von Wärme mittelst einer Formel vorstellen, so erhalten wir:

$$\dddot{N}^x\dot{H}\left\{\begin{array}{l}{}^1\dot{H}\\ {}^1\dot{H}\end{array}\right.\left\{\begin{array}{ll}{}^1\dot{H} & {}^1_2\dot{H}^2\\ {}^1\dot{H} & \text{etc.}\\ {}^1\dot{H} & \end{array}\right.$$

sonst:

$$\dddot{N}^x\dot{H}+2({}^1\dot{H})+3.({}^1_2\dot{H})+{}^1_2\dot{H}^2 \text{ etc.}$$

Digitized by Google

Bis wir die nöthigen Data zur Bildung einer besseren Bezeichnung haben werden, will ich, wie es hier geschehen, die entwickelte Wärmemenge anzeigen durch eine Zahl in *kleiner* Ziffer links oberhalb der Substanz, welche vorausgesetztermafsen die Entwicklung veranlafst.

Die Salpetersäure giebt uns das Beispiel einer sehr merkwürdigen Eigenthümlichkeit, welche durch die Formel angedeutet ist, nämlich, dafs mehre Atome Wasser von gleicher Ordnung sind, z. B. das zweite und dritte, dann das vierte, fünfte und sechste. Man begreift leicht, welchen Einfluſs diese Thatsache einst auf das Studium der Constitution organischer Substanzen haben werde. Sie liefert auch einen festen Ausgangspunkt für die Untersuchung der Frage über die zwei- und dreibasischen Säuren.

97) Man kann sich fragen: Welche Wärmemenge die Salpetersäure mit dem ersten Wasseratom entwickle? Bei der Schwefelsäure sind es 8 Aequivalente. Bei der Salpetersäure kann der Versuch nicht direct gemacht werden, weil diese Säure nicht im isolirten Zustande existirt. — Aus der Tafel des §. 68 [1]) sehen wir, dafs die Säure $\dot{H}^8\ddot{\dot{N}}$, bei Sättigung mit Kali, 409 Wärme entwickelt. Für die Säure $\dot{H}\ddot{S}$ fanden wir 601. Sollen die beiden Säuren vergleichbar seyn, so mufs man sie offenbar von gleichem Grade der Wässerung nehmen, was darauf hinausläuft zu sagen, dafs man zur Zahl 409 alle Wärme hinzufügen mufs, die $\ddot{\dot{N}}\dot{H}$ entwickelt, um in $\ddot{\dot{N}}\dot{H}^8$ überzugehen, und da diese Menge genau 4 Aequivalente ist, so haben wir $409 + 4.38{,}84 = 564.5$. Allein die Schwefelsäure entwickelt 601. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen ist 37, offenbar ein Aequivalent.

Man könnte auf den ersten Blick glauben, der zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure von einem Atom Wasser gefundene Unterschied bestände auch noch für

1) Annal. Bd. LII S. 106.

Digitized by Google

die Säuren im wasserfreien Zustand; allein man überzeugt sich leicht, dafs diese Hypothese nicht richtig seyn kann, denn wenn man beide Säuren, jede mit drei Atomen Wasser, nimmt, so entwickeln sie genau dieselbe Wärmemenge. Diese Menge beträgt bei der Schwefelsäure $601 - 3.48{,}84 = 485{,}5$. Der directe Versuch §. 25 [1]) gab 483,4. Für die Salpetersäure ist die Zahl offenbar zusammengesetzt aus $409 + 2.38{,}84 = 486{,}6$. Hier ist also Gleichheit.

Die Reihe der Zahlen, welche die von jeder der Säuren entwickelten Wärmemengen vorstellen, ist verschieden; die eine berechtigt nicht auf die andere zu schliefsen. Alles, was sich mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen läfst, ist: dafs die von dem ersten Wasseratom mit der Salpetersäure entwickelte Wärmemenge zwischen den Gränzen von 2 und 4 Aequivalenten liegt.

98) Die Kenntnifs der vom Wasser aus einer bisher hypothetischen Substanz entwickelten Wärmemenge könnte sehr gleichgültig erscheinen, wenn sie nicht zur Erklärung einer für die Wissenschaft sehr wichtigen Erscheinung führen könnte. — Wir nehmen die Existenz vieler Substanzen, besonders vieler Säuren, an, die man nicht vollständig isoliren kann. Sind wir wirklich berechtigt dazu? oder wo ist die Gränze dieser, in neuerer Zeit so sehr gemifsbrauchten Voraussetzungen? Die Salpetersäure scheint die geeignetste Substanz zu seyn, uns eine Analogie zu liefern, die uns in dieser stachlichen Frage leiten könnte. — Man fülle eine Flasche mit Salpetersäure, $\dot{H}\ddot{N}$, und kehre sie sogleich in ein Glas Wasser um. Die beiden Flüssigkeiten stehen im Contact und die Salpetersäure als die schwerere strebt hinabzusinken; sie wird nothwendig durch Wasser ersetzt. Die Wärme, welche dieses mit der Salpetersäure entwickelt, bewirkt die Zersetzung eines Theils der Säure. — Macht man

1) Annal. Bd. L S. 396.

Digitized by Google

den Versuch, indem man das Wasser in die Säure $\dot{\ddot{N}}\dot{H}$ schüttet, so findet man eben so, dafs die Wärme, welche der Zusatz eines Atoms Wasser entwickelt, einen Theil der Säure zersetzt, wie es sich durch die reichlichen Dämpfe von salpetriger Säure kund giebt. Erwäge man wohl, dafs es unmöglich ist, anzunehmen, das Wasser menge sich sogleich und gleichförmig mit der schwereren Säure. Wir wollen also annehmen, dafs am Contactpunkt wenigstens eine partielle Bildung der Säure $\dot{H}^4\dot{\ddot{N}}$, und folglich Entwicklung von 2,5 Wärme-Aequivalenten stattfinde. Nehmen wir zuvörderst an, es entwickle sich nur ein Wärme-Aequivalent und die Mengung sey gleichförmig; was wird die Temperatur seyn? Da die specifische Wärme der Säure $\dot{H}^2\dot{\ddot{N}}=0{,}51$ und das Wärme-Aequivalent $=38{,}84$, bezogen auf $\ddot{S}=1$, so wird sie 194,23, wenn man setzt $O=100$. Da das Atom der Säure $\dot{\ddot{N}}\dot{H}^2=902$, so haben wir für die Temperatur der Flüssigkeit

$$\frac{194{,}26}{902.0{,}51}=41{,}9.$$

Da man aber die Flüssigkeit nicht als gleichförmig gemengt annehmen kann, und $2{,}5.41°{,}9=104°{,}7$, so sehen wir, dafs diese Temperatur mehr als hinreichend ist, um die partielle Zersetzung der Säure $\dot{H}\dot{\ddot{N}}$ zu bewirken, dafs eine ihrem Siedpunkt sehr nahe kommende Wärme sie schon zersetzt, indem der Siedpunkt dieser Säure, nach Mitscherlich, $=+86°$ und ihre specifische Wärme, nach einem von mir gemachten Versuch, $=0{,}445$. Da wir wissen, dafs zur Zersetzung der wasserhaltigen Säure so wenig erforderlich ist, so wird offenbar zur Zersetzung der wasserfreien noch weit weniger nöthig seyn. Nun haben wir zuvor gesehen, dafs die geringste Wärme-Entwicklung, welche man dem ersten Atom zuschreiben kann, zwei Aequivalente beträgt. Es müfste also die wasserfreie Säure diese ganze Wärmemenge enthalten können, die schon zur Trennung ihrer Elemente hinreichend

Digitized by Google

chend ist. Es sind also für diesen Fall die Verhältnisse des Wärmestoffs, in welchen man die Ursache der Nicht-Existenz der wasserfreien Salpetersäure suchen mufs. Wahrscheinlich wird es sich mit mehren anderen Substanzen eben so verhalten; dennoch scheint es mir nöthig, bevor man die Anzahl der hypothetischen Verbindungen vermehrt, dafs man die wahrscheinlichen Ursachen ihres Nichtdaseyns im isolirten Zustande nachweise. — Wir haben im §. 84 gesehen, dafs die Nicht-Existenz einer Verbindung im isolirten Zustand ein gewichtiger Einwurf ist, welcher in jedem einzelnen Fall die aufmerksamste Betrachtung erfordert.

99) Wir haben oben gesehen, dafs, man mag Schwefelsäure oder Salpetersäure in mehren Verhältnissen mit Wasser verbinden, die entwickelten Wärmemengen immer in einfachen und constanten Verhältnissen stehen. Die Zahl (38,85), welche wir als Einheit angenommen haben, um diese Verhältnisse auszudrücken, ist ganz dem analog, was man bei wägbaren Substanzen *Aequivalent* nennt. Es scheint indefs natürlich anzunehmen, dafs wenn die Wärmemenge, welche eine Säure oder ein anderer Körper entwickeln kann, von der Natur dieses Körpers abhängt, andererseits der Werth des Wärme-Aequivalents nur von der Natur des Wärmestoffs abhängen kann. Es ist nicht wahrscheinlich, dafs wir sobald zur absoluten Kenntnifs dieses Aequivalents gelangen werden; allein ich glaube, dafs sein relativer Werth ein Punkt ist, der künftig die gröfste Beachtung von Seiten der Physiker verdient. — Was die thermo-chemischen Untersuchungen betrifft, so macht sich der grofse Einfluſs dieser Thatsache hier besser fühlbar als sonst irgendwo; denn sie führt zunächst zu der Folgerung: Da jede Wärme-Entwicklung nur in einem Multiplum dieses Aequivalent geschehen kann, so mufs jede richtige Beobachtung ohne Rest durch dieses Aequivalent theilbar seyn. Da es nun gewifs ist, dafs für eine unwägbare Materie keine absolute Genauigkeit erreicht wer-

Digitized by Google

werden kann, wenn man sie nicht einmal für eine wägbare Substanz zu erreichen vermag, so mufs eine gute Beobachtung sich wenigstens nicht um mehr als die Hälfte eines Aequivalents von der richtigen Zahl entfernen. Es wird also nöthig, nicht nur unter diesem Gesichtspunkt alle bisher erhaltenen Zahlen zu prüfen, sondern auch vor allem, dieses Aequivalent mit all der Strenge, welche der Zustand der Wissenschaft und die Natur der Untersuchung verstattet, zu bestimmen zu suchen. Es war in der Hoffnung, diese Untersuchung mit aller möglichen Sorgfalt vornehmen zu können, dafs ich glaubte, mir erlauben zu dürfen in den §§. 80 und 81 Details fortzulassen, die ich genöthigt seyn werde, später nachzuliefern. — Uebrigens bitte ich den Leser, wohl bemerken zu wollen, dafs das, was ich hier gesagt, keineswegs zum Zweck hat, an sein Zartgefühl zu appelliren und ihn dadurch von diesen Untersuchungen abzulenken. Diefs hiefse die Interessen der Wissenschaft schlecht wahrnehmen.

100) Eine der Fragen, die sich am unmittelbarsten darbietet, ist die: Welchen Einflufs die Entwicklung des gebundenen Wärmestoffs auf die Wärmecapacität der Körper ausübe? Da es unmöglich ist, sich mit thermochemischen Untersuchungen zu beschäftigen, ohne beständig genöthigt zu seyn, die Wärmecapacität der dem Versuch unterworfenen Substanzen zu bestimmen, so wird man unwillkührlich daran erinnert, über diesen Gegenstand nachzudenken. Eben so wird man dahin geführt, die latente Wärme als gebundene Wärme zu betrachten, und wenn das, was zuvor über das Wärme-Aequivalent gesagt wurde, in seiner ganzen Allgemeinheit richtig ist, so mufs das Verhältnifs der Aequivalente nothwendig auf die latente Wärme anwendbar seyn. Nehmen wir z. B. die latente Wärme des Wasserdampfs; man nimmt an, sie sey 535 für einen Theil Wasser. Nehmen wir 1 Grm. Sauerstoff als Ausdruck des Atoms, so wird die

Digitized by Google

latente Wärme eines Atoms Wasser = 1,12 vorgestellt durch die Zahl 599,2. Um das Aequivalent 38,84 auf dieselbe Einheit zu beziehen, mufs man es mit 5,01 (dem Verhältnifs zwischen dem Atom von O und von $\ddot{S}$) multipliciren, und so haben wir für das Aequivalent 194,6. Wir haben also $\frac{599,2}{194,6} = 3,07$, was drei Aequivalente Wärmestoff auf ein Atom Wasserdampf anzeigen würde. Zwar ist diefs Verhältnifs nicht ganz genau, weil es um 0,07 abweicht; allein offenbar kann keine der beiden Zahlen als unverrückbar festgestellt betrachtet werden. Gesetzt z. B. es drücke 194,6 das wahre Aequivalent des Wärmestoffs aus; — dann müfsten drei im Wasserdampf enthaltene Aequivalente 583,8 Wärme geben, oder auf einen Theil Wasser 521,2 statt 535. Allein wir wissen, dafs die erhaltenen Zahlen zwischen 310 und 540 schwanken, so dafs die berechnete Zahl innerhalb der Gränzen des Versuches bleibt. — Bisher war die latente Wärme eine isolirte Thatsache, welche man auf keine theoretische Betrachtung zurückzuführen wufste; wahrscheinlich wird sie es für künftig nicht mehr seyn. Wendet man dieselben Betrachtungen auf die Schmelzwärme des Eisens an, so erhält man kein so einfaches Verhältnifs. Allein hiebei bleiben wir über ein sehr wichtiges Element in Zweifel, über die Wärmecapacität des Wassers im starren Zustande.

(Fortsetzung in Kurzem.)

Digitized by Google

III. *Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday.*

(Schluſs von S. 498.)

VII. Wirksame Volta'sche Ketten und Batterien ohne Metallcontact.

2017) Es giebt Fälle in Ueberfluſs von Erzeugung elektrischer Ströme durch rein chemische Action, aber keinen einzigen unzweifelhaften von Entstehung solcher Ströme durch Contact. Da, meiner Ansicht nach, die groſse Frage gegenwärtig mehr durch das Gewicht von Thatsachen als durch bloſse philosophische Schluſsfolgerungen (1799) beseitigt werden muſs, so will ich hier einige Beobachtungen und Thatsachen hinzufügen, um die groſse Anzahl und Beweiskraft dieser Fälle darzuthun. In der achten Reihe dieser Untersuchungen (April 1834) [1]) gab ich den ersten, mir bekannten Versuch, wo, in einer einfachen Kette, durch chemische Action, ohne irgend ein Metallcontact, ein elektrischer Strom und eine Zersetzung in Distanz hervorgebracht wurde (880 etc.). Ich zeigte ferner, daſs, wenn ein Plattenpaar von Zink und Platin an dem einen Ende durch Salpeter-Schwefelsäure (880), oder Kalilösung (884), oder, in einigen Fällen, selbst durch Kochsalzlösung (885) erregt wird, sich am anderen Ende die Zersetzung von gelöstem Jodkalium (900), Zinnchlorür (901), schwefelsaurem Natron, Salzsäure und salpetersaurem Silber (906), oder von geschmolzenem Salpeter, Chlorsilber, Chlorblei und Jodblei (902. 906) bewirken lasse, ohne daſs dabei ein Metallcontact stattfindet.

1) *Phil. Transact. f.* 1834 *p.* 426. (Ann. Bd. XXXV S. 3.)

Digitized by Google

2018) Ich will nun neue Fälle anführen, und zuerst die bereits erwähnten, wo die Wirkung von ein Wenig verdünnter Säure einen Strom erzeugt, der Schwefelkaliumlösung (1831), oder grüne salpetrige Säure (1844), oder Aetzkalilösung (1854) durchläuft; denn hiebei war kein Metallcontact gestattet, und chemische Action war die offenbare und einzige Ursache der erzeugten Ströme.

2019) Die folgende Tafel enthält Fälle von ähnlicher Volta'scher Action, die durch chemische Action, ohne Metallcontact, erzeugt ist. Jede Zeile enthält die vier Substanzen, welche die Kette bilden, und sie sind so angeordnet, dafs sie die Richtung des Stroms angeben, welche immer von der Linken zur Rechten durch die Körper, wie sie dastehen, ging. Alle diese Combinationen bewirken Zersetzungen, und es sind nur einige von denen, die sich im Laufe der Untersuchung darboten.

2020) [Die Buchstaben, durch welche hier, Kürze halber, die Metalle bezeichnet wurden, haben folgende Bedeutung: *E* Eisen, *Z* Zink, *B* Blei, *C* Kadmium, *K* Kupfer, *S* Silber, *Zn* Zinn, *P* Platin.]

E	Verdünnte Salpeters.	*P*	Schwefelkalium (1812)	Voller Strom
E	dito dito	*P*	Rothe Salpeters.	dito dito
E	dito dito	*P*	Blasse Salpeters. stark.	Gut
E	dito dito	*P*	Grüne salpetr. S.	Sehr kräftig
E	dito dito	*P*	Jodkalium	Voller Strom
E	dito Schwefels.	*P*	Schwefelkalium	dito dito
E	- Schwefels.	*P*	Rothe Salpeters.	Gut
E	Salzsäure	*P*	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
E	Verdünnte Salzs.	*P*	Rothe Salpeters.	Gut
E	dito dito	*P*	Schwefelkalium	Gut
E	Kochsalz	*P*	Grüne salpetr. S.	Sehr stark
E	Gemein. Wasser	*P*	dite dito	Gut
Z	Verdünnte Salpeters.	*P*	Jodkalium	Gut
Z	Salzsäure	*P*	dito	Gut
C	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	Gut
C	Salzsäure	*P*	dito	Gut
B	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	Gut
B	Salzsäure	*P*	dito	Gut
K	Verdünnte Salpeters.	*P*	dito	
K	Salzsäure	*P*	dito	
B	Starke Schwefels.	*E*	Verdünnte Schwefels.	Stark
Zn	dito dito	*E*	dito dito	Stark
K	Schwefelkalium	*E*	Verdünnte Salpeters.	Kräftig
K	dito dito	*E*	Jodkalium	
K	Starke Salpeters.	*E*	Verdünnte Salpeters.	Sehr stark

Digitized by Google

K	Starke Salpeters.	*E*	Jodkalium	
S	dito dito	*E*	Verdünnte Salpeters.	Stark
S	dito dito	*E*	Jodkalium	Gut
S	Schwefelkalium	*E*	Verdünnte Salpeters.	Stark
Zn	Starke Schwefels.	*K*	dito Schwefels.	

2021) Es scheint mir wahrscheinlich, dafs jede der sehr vielen Combinationen, welche aus der folgenden Tafel gebildet werden können, wenn man aus jeder Kolumne eine Substanz nimmt und sie gemäfs der Reihenfolge der Kolumnen anordnet, einen Strom ohne Metallcontact geben werde, und einige dieser Ströme sehr kräftig seyn werden.

Rhodium Gold Platin Palladium Silber Nickel Kupfer Blei Zinn Zink Kadmium	Starke salpetrige Säure oder starke Schwefelkaliumlösung	Eisen	Verdünnte Salpeters. dito Schwefels. Salzsäure Gelöste Pflanzensäuren Jodkalium Jodzink Kochsalzlösung Viele Metalllösungen

2022) Diesen Fällen müssen noch die vielen hinzugerechnet werden, wo Ein Metall in Einer Säure einen Strom giebt, wenn die eine Seite erhitzt wird (1942 etc.); auch die, wo Ein Metall in starker und schwacher Säure einen Strom liefert (1977 etc.).

2023) In den Fällen, wo, durch Verdünnung der Säure, ein Metall positiv oder negativ gegen ein anderes gemacht werden kann (1996 etc.), mufs die eine Hälfte der Resultate den obigen hinzugezählt werden, es sey denn sie wären zu stark. Denn statt zu beweisen, dafs chemische Action einen Strom ohne Contact erzeugen kann, gehen sie so weit, dafs sie eine gänzliche Mifsachtung (*disregard*) desselben darthun, eine Stromerzeugung gegen die Contactkraft eben so leicht als mit derselben.

Digitized by Google

2024) Dafs es leicht sey, Batterien ohne Metallcontact zu construiren, zeigte Sir Humphry Davy i. J. 1801, als er verschiedene wirksame Ketten mit Einem Metall beschrieb [1]). In späterer Zeit construirte Zamboni eine Säule aus Einem Metall und Einer Flüssigkeit, bei welcher der einzige Unterschied in der Gröfse des Contacts der beiden Flächen bestand [2]). Die folgenden Fälle, die blofs von der Wirkung der Verdünnung abhängen, können diesen hinzugezählt werden.

2025) Es seyen *ab*, *ab*, *ab*, Fig. 14 Taf. III (Band LII) Röhren oder andere Gefäfse, die in dem Theile *a* starke Salpetersäure oder Schwefelsäure, und in dem Theil *b* verdünnte Säure derselben Art enthalten, und die verbunden sind durch Drähte, Stäbe oder Platten von nur Einem Metall, bestehend aus Kupfer, Eisen, Silber, Zinn, Blei oder einem derjenigen Metalle, welche durch einen Unterschied in der Verdünnung der Säure positiv und negativ werden (1979 etc.). Solch eine Anordnung wird eine wirksame Batterie geben.

2026) Bei Anwendung von Schwefelsäure und Eisen geht der entstandene Strom, durch den abgebildeten Theil, in der einen Richtung z. B. in der ←; ist aber Zinn das Metall, so hat der Strom die entgegengesetzte Richtung →.

2027) Starke und schwache Kalilösung, mit einem einzelnen Metall, als Zink, Blei, Kupfer, Zinn und Kadmium (1981) angewandt, liefern eine ähnliche Batterie.

2028) Ist die Anordnung so wie in Fig. 15, dafs die Gefäfse 1, 3, 5 etc. starke Schwefelsäure und die Gefäfse 2, 4, 6 etc. verdünnte Schwefelsäure enthalten, und bestehen *a*, *a*, *a* aus Zinn, *b*, *b*, *b* aus Eisen (1979),

1) *Phil. Transact. p.* 397. Auch *Journ. of the Royal Institut*, 1802, *p.* 51; und Nicholson's *Journ.* 8vo, *Vol. I p.* 144.

2) *Quarterly Journ. of Science, VIII. p.* 177; oder *Ann. de chim.* (1819) *XI. p.* 190.

Digitized by Google

so erhält man einen Strom in Richtung des Pfeils. Werden, mit Beibehaltung der Säuren, die Metalle gegen einander vertauscht, oder, mit Beibehaltung der Metalle, die Säuren verwechselt, so hat der Strom die umgekehrte Richtung.

VIII. Betrachtungen über die Hinlänglichkeit der chemischen Action.

2029) Es mangelt also nicht an Fällen, wo chemische Action allein Volta'sche Ströme erzeugt (2017); und wenn wir näher die Correspondenz betrachten, welche zwischen der chemischen Action und dem erzeugten Strome stattfinden mufs, so finden wir, dafs sie desto genauer wird, je weiter wir sie verfolgen; zur Erläuterung dieses Satzes werden die folgenden Fälle hinreichen.

2030) *Chemische Action entwickelt Elektricität.* Diefs ist durch Becquerel und De la Rive zum Ueberflufs dargethan. Becquerel's schöne Volta'sche Kette aus Säure und Alkali [1]) ist ein höchst überzeugender Beweis, dafs chemische Action überflüssig hinreicht elektrische Erscheinungen hervorzubringen. Eine grofse Anzahl der in gegenwärtigen Aufsätzen beschriebenen Resultate beweist dasselbe.

2031) *Wo chemische Action vorhanden ist, aber vermindert oder aufgehoben wird, wird auch der elektrische Strom geschwächt oder vernichtet.* — Die Fälle mit Zinn (1882. 1884.), Blei (1885), Wismuth (1895) und Kadmium (1905) in Schwefelkaliumlösung sind vortreffliche Beispiele von der Wahrheit dieses Satzes.

2032) Wenn man ein Stück Körnerzinn (*grain tin*) in starke Salpetersäure taucht, so wird es gewöhnlich keine Einwirkung erleiden, in Folge der Oxydschicht, welche sich auf demselben gebildet hat durch die Hitze, welche

1) *Annal. de chim.* 1827, *XXXV. p.* 112. *Biblioth. univ.* 1838. *XIV. p.* 129. 171. [Annal. Bd. XXXVII S. 443, Bd. XXXXII S. 76 und 91; besonders Bd. XXXXVIII S. 19.]

Digitized by Google

bei dem Proceſs der Zerstücklung desselben angewendet wird. Wenn man dann zwei Platindrähte, verbunden mit einem Galvanometer, in die Säure steckt, und einen derselben gegen das Zinnstück drückt, wird kein elektrischer Strom erzeugt. Wenn man hierauf, bei diesem Zustand der Dinge, das Zinn unter der Säure mit einem Glasstab oder einer andern nicht leitenden Substanz, welche die Schicht auf der Oberfläche zu durchbrechen im Stande ist, kratzt, so wirkt die Säure auf das frisch entblöſste Metall und erzeugt einen Strom; allein wegen Bildung von Zinnoxyd und Erschöpfung der umgebenden Flüssigkeit (1918) hört die Wirkung nach einigen Augenblicken auf, und damit auch der Strom. Jede Schramme auf der Oberfläche des Zinns ruft dieselbe Reihe von Erscheinungen hervor.

2033) Der Fall mit Eisen in starker Salpetersäure, welche im ersten Momente wirkt, und einen Strom erzeugt (1843. 1951. 2001), durch diesen Vorgang aber so viel von seiner Thätigkeit, der chemischen sowohl wie elektrischen verliert, gehört ebenfalls hieher.

2034) Werden Blei und Zinn in Salzsäure verknüpft, so ist das Blei anfangs positiv gegen das Zinn; dann wird das Zinn positiv und bleibt es. Diesen Wechsel schreibe ich dem Umstand zu, daſs das gebildete Chlorblei zum Theil das Blei einhüllt, und so die Fortdauer der Wirkung verhindert; wogegen das Chlorzinn, da es weit löslicher ist als das Chlorblei, leichter in die Flüssigkeit übergeht, so daſs die Wirkung fortdauert und das Metall bleibend einen positiven Zustand annimmt.

2035) Die schon beim Zinn (1919) und Kadmium (1918) erwähnte Wirkung der einhüllenden Flüssigkeit, einige der Resultate mit zwei Metallen in kalter und heiſser Säure (1966), und diejenigen Fälle, wo das Metall in heiſser Säure negativ wird gegen dasselbe Metall in kalter Säure (1953 etc.), sind von gleicher Art. Die letzteren lassen sich schön erläutern durch zwei Stücke

Digitized by Google

Blei in verdünnter Salpetersäure. Läfst man sie eine kurze Zeit darin, so steht die Nadel nahe auf 0°; erhitzt man aber die eine Seite, so wird das Metall daselbst 20° oder mehr negativ, und bleibt es, so lange die Hitze unterhalten wird. Beim Erkalten dieser Seite und Erhitzen der andern wird dasjenige Stück Blei, welches zuvor positiv war, negativ, und so fort beliebige Male.

2036) *Wenn die chemische Wirkung sich umkehrt, thut es auch der Strom.* — Diefs zeigt sich in den Fällen, wo zwei Stücke desselben activen Metalls in dieselbe Flüssigkeit getaucht sind. Werden zwei Stücke Silber in starker Salzsäure verknüpft, so ist anfangs das eine und dann das andere positiv, und die Umkehrungen in der Richtung des Stromes geschehen nicht langsam, wie bei einer allmäligen Action, sondern ungemein scharf und plötzlich. Eben so wenn Silber und Kupfer in verdünnter Schwefelkaliumlösung verknüpft werden, ist das Kupfer chemisch wirksam und positiv, und das Silber bleibt blank, bis plötzlich das Kupfer zu wirken aufhört, und das Silber, zum Beweise der bei ihm anfangenden chemischen Wirkung, in einem Augenblick mit Sulphuret überzogen wird, und die Nadel um 180° fortspringt. Zwei Stücke von Silber oder von Kupfer in Schwefelkalium bewirken dasselbe.

2037) Nimmt man Metalle, welche in den angewandten Flüssigkeiten unwirksam sind, und erleiden die letzteren während der Zeit durch andere Umstände, als Wärme u. s. w. (1838. 1937), keine Veränderung, so entstehen keine Ströme, und in Folge defs keine solche Umkehrungen.

2038) *Wo keine chemische Action ist, wird auch kein Strom erzeugt.* — Diefs ist, wie wohl bekannt, der Fall bei den gewöhnlichen starren Leitern, bei Metallen und anderen Körpern (1867). Es hat sich auch als richtig erwiesen bei Anwendung flüssiger Leiter (Elektrolyte),

Digitized by Google

allemal, wo diese keine chemische Action ausüben, wiewohl so verschiedenartige Körper, als Säuren, Alkalien und Sulphurete angewandt wurden (1843. 1853. 1825. 1829). Dieſs sind sehr schlagende Fälle.

2039) *So wie aber die chemische Action anfängt, tritt auch ein Strom auf.* — Dieser Satz läſst sich durch folgenden Versuch gut erläutern. Man mache eine Vorrichtung, wie in Fig. 16 Taf. III (Bd. LII), lade die beiden Röhren mit derselben reinen, blaſsgelben, starken Salpetersäure, verbinde sie durch den Eisendraht *i* und verknüpfe die Platindrähte *p*, *p* mit dem Galvanometer. Der Apparat ist nur eine andere Form der einfachen Vorrichtung Fig. 17, wo, nach Art eines früheren Versuchs (389), zwei Platten, eine von Eisen und eine von Platin, parallel gestellt sind, jedoch getrennt durch einen Tropfen starker Salpetersäure an jedem Ende. In diesem Zustand wird in keinem der Apparate ein Strom erzeugt; setzt man aber bei *b*, Fig. 17, einen Tropfen Wasser hinzu, so beginnt die chemische Action, und es entsteht ein kräftiger Strom, obwohl ohne Metallcontact oder sonstigen Contact. Um dieſs bei dem Apparat Fig. 16 zu beobachten, wurde in *b* ein Tropfen Wasser hinzugesetzt. Anfangs gab es keine chemische Action und keinen elektrischen Strom, obwohl Wasser daselbst vorhanden war; der Contact mit dem Wasser bewirkte also nichts. Nun wurden Säure und Wasser mittelst des Endes vom Draht *i* bewegt und mit einander vermischt; in wenigen Momenten trat die chemische Action ein, das Eisen entwickelte Salpetergas am Orte seiner Wirkung, und plötzlich erlangte es daselbst Positivität und erzeugte einen kräftigen elektrischen Strom.

2040) *Wenn die chemische Action, welche einen Strom in der einen Richtung erzeugt hat oder erzeugen konnte, umgekehrt oder vernichtet wird, wird auch der Strom umgekehrt oder vernichtet.*

2041) Dieſs ist ein Princip oder Resultat, welches die

Digitized by Google

chemische Theorie von der Erregung des Voltaismus auf's schlagendste bestätigt und durch viele wichtige Thatsachen erläutert wird. Volta zeigte i. J. 1802 [1]), dafs krystallisirtes *Manganhyperoxyd* stark negativ ist gegen Zink und ähnliche Metalle, oder, nach seiner Theorie, an dem Contactpunkt, Elektricität dem Zink giebt. Becquerel untersuchte diesen Gegenstand i. J. 1835 mit Sorgfalt, und kam zu dem Schlufs, jedoch sich vorsichtig ausdrükkend, dafs die Thatsachen für die Contacttheorie günstig seyen [2]). Im folgenden Jahre beschäftigte sich De la Rive mit demselben Gegenstand, und zeigte, wenigstens meiner Ueberzeugung nach, dafs das Hyperoxyd eine chemische Veränderung erleidet, Sauerstoff verliert, eine Umwandlung, die vollkommen mit der Richtung des erzeugten Stroms übereinstimmt [3]).

2042) Das in grüner salpetriger Säure mit Platin verknüpfte Hyperoxyd erzeugt einen Strom und ist negativ gegen das Platin, während es zugleich Sauerstoff abgiebt und die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt, eine Umänderung, die durch einen chemischen Versuch leicht nachzuweisen ist. In Salpetersäure ist das Oxyd negativ gegen Platin; allein seine Negativität wird sehr erhöht, wenn man ein wenig Alkohol zu der Säure setzt, indem dieser die Reduction der Säure unterstützt. Verknüpft mit Platin in Aetzkalilösung begünstigt ein wenig Alkohol auffallend die Verstärkung des Stroms, aus demselben Grunde. Werden Hyperoxyd und Platin in Schwefelkaliumlösung verknüpft, so ist, wie zu erwarten, ersteres stark negativ.

2043) Im J. 1835 beobachtete Muncke das auffallende Vermögen des Bleihyperoxyds zur Hervorbrin-

1) *Annal. de chimie*, 1802, *XL. p.* 224.

2) *Ibid.* 1835, *LX. p.* 164. 171.

3) *Ibid.* 1836, *LXI. p.* 40; *Biblioth. univ.* 1836, *I, p.* 152. 158. (Annal. Bd. XXXVII S. 225.)

Digitized by Google

gung ähnlicher Phänomene wie das Manganhyperoxyd [1]), und diese Thatsache führte De la Rive i. J. 1836 sogleich auf entsprechende Umwandlungen zurück [2]). Schönbein liefs diesen Schluſs nicht gelten, und gründete seine Ansicht von »*Tendenzströmen*« auf die von ihm bei diesem Körper beobachteten Erscheinungen, namentlich dessen Unwirksamkeit in Salpetersäure [3]). Meine eigenen Resultate bestätigen die von De la Rive; denn durch directe Versuche finde ich, daſs das Hyperoxyd von Körpern, wie Salpetersäure, eine Einwirkung erleidet. Kali und reine starke Salpetersäure, mit Bleihyperoxyd gekocht, lösen es reichlich unter Bildung von salpetersaurem Bleioxyd. Es wurde Salpetersäure verdünnt und darauf in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffgas geprüft, zeigte aber keine Spur von Blei; der andere wurde mit etwas Bleihyperoxyd (1822) versetzt, eine Stunde lang in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann filtrirt und auf dieselbe Weise geprüft; es zeigte dann einen reichlichen Bleigehalt.

2044) Das Bleihyperoxyd ist negativ gegen Platin in Lösungen von Kochsalz und Kali, Körpern, von denen man glauben möchte, sie wirkten nicht chemisch auf dasselbe ein. Allein directe Versuche zeigen, daſs sie eine hinreichende Wirkung ausüben, um alle Effecte hervorzubringen. Einen ferneren Beweis, daſs der Strom der aus diesen Körpern gebildeten Volta'schen Kette chemischen Ursprungs ist, giebt die rasche Abnahme der Kraft des erzeugten Stroms nach dem Moment der ersten Eintauchung.

2045) Die kräftigste Combination aus Bleihyperoxyd,

1) *Biblioth. univers.* 1836, *I. p.* 160.

2) *Ibid.* 1836, *I. p.* 162, 154.

3) *Philosoph. Mag.* 1838, *XII. p.* 226. 311, und *Bibl. univ.* 1838, *XIV. p.* 155. (Annal. Bd. XXXXIII S. 229.)

Digitized by Google

Platin und Einer Flüssigkeit wurde erhalten, wenn letztere aus gelber Schwefelkaliumlösung bestand. Eine zweckmäfsige Anstellungsweise solcher Versuche ist die, dafs man das Hyperoxyd mit etwas destillirtem Wasser zu einem weichen Teig anknetet, mit diesem Teige das untere Ende einer Platinplatte mittelst eines Glasstabes gleichförmig überzieht, und zwar dick genug, um das Platin wohl zu schützen, dann gut trocknet, und endlich diese Platte mit einer blanken Platinplatte in dem angewandten Elektrolyt verknüpft. Wenn die Platinplatte nicht vollkommen überzogen ist, treten örtliche Ströme ein (1120), welche das Resultat stören. Auf diese Weise läfst sich leicht zeigen, dafs das Bleihyperoxyd negativ gegen Platin sowohl in Schwefelkalium als in Salpetersäure ist. Mennige giebt in beiden Flüssigkeiten dasselbe Resultat.

2046) Bei Anwendung von Schwefelkaliumlösung läfst sich indefs mit Protoxyden dieselbe Art von Beweis zur Stütze der chemischen Theorie erhalten wie mit Hyperoxyden. So Bleioxyd, das durch Glühen des Nitrats und durch Schmelzen erhalten und auf die Platinplatte (2045) gestrichen worden, zeigte sich in Schwefelkaliumlösung stark negativ gegen metallisches Platin. Bleiweifs, auf dieselbe Weise angewandt, verhielt sich eben so. Beide Körper waren dagegen in verdünnter Salpetersäure stark positiv gegen Platin.

2047) Dieselbe Erscheinung zeigt sich in der Wirkung des oxydirten Eisens. Wenn man eine Eisenplatte durch Erhitzung mit einem Oxyd von solcher Beschaffenheit und Festigkeit überzieht, dafs es kaum oder gar nicht von Schwefelkaliumlösung angegriffen wird, so entsteht nur ein schwacher oder gar kein Strom, indem sich ein solches Oxyd wie Platin in der Lösung verhält (1840). Oxydirt man aber das Eisen durch Aussetzung der Luft, oder durch Anfeuchten und Trocknen, oder durch Befeuchten mit Etwas verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure, nachheriges Waschen, anfangs mit Ammoniak- oder

Digitized by Google

Kalilösung und darauf mit Wasser, und endliches Trocknen, oder durch Befeuchten mit Kalilösung, Erhitzen in der Luft, Waschen mit destillirtem Wasser und Trocknen, so giebt es, verknüpft mit Platin in Schwefelkaliumlösung, einen kräftigen Strom, bis alles Oxyd reducirt ist, und während der ganzen Zeit ist es negativ.

2048) Gerostetes Eisen ist in derselben Lösung stark negativ. Auch eine mit Eisenoxydul, Eisenoxyd oder Spatheisenstein überzogene Platinplatte (2045) verhält sich so.

2049) Diefs Resultat ist eins von denen, gegen die man sich in den zuvor (1826. 1886) beschriebenen Versuchen zu hüten hat. Wenn man eine scheinbar blanke Eisenplatte in verdünnte Schwefelkaliumlösung taucht, so ist sie gegen Platin anfangs negativ, dann neutral und zuletzt schwach positiv. In einer starken Lösung ist sie zuerst negativ, wird dann neutral und bleibt es. Es kann nicht vollkommen mit Sandpapier gereinigt werden; allein nach dieser Reinigung ist es negativ, und je frischer und besser es gereinigt worden ist, desto kürzer dauert diese Negativität. Dieser Effect rührt von einer instantanen Oxydation des Eisens während seiner Berührung mit der Luft und von nachheriger Reduction dieses Oxydes durch die Lösung. Wenn man die Eigenschaften des Eisens in Erwägung zieht, kann diefs Resultat nicht unnatürlich erscheinen. Reines Eisen, in Schwammform, entzündet sich von selbst an der Luft, und eine frisch gesäuberte Platte, in Wasser getaucht oder damit benetzt oder nur der Luft ausgesetzt, bewirkt augenblicklich den Geruch nach Wasserstoff. Die dünne Oxydhaut, welche sich während einer momentanen Aussetzung bilden kann, ist daher vollkommen genügend, den erzeugten elektrischen Strom zu erklären.

2050) Zum ferneren Beweise der Wahrheit dieser Erklärungen stellte ich eine Eisenplatte unter die Oberfläche einer Schwefelkaliumlösung, und rieb sie daselbst

Digitized by Google

mit einem Stück Holz, welches einige Zeit mit derselben Lösung getränkt worden war. Das Eisen war dann gegen das mit ihm verknüpfte Plátin neutral oder sehr schwach positiv. Während es mit dem Platin in Verbindung stand, wurde es wieder mit dem Holz gerieben, um eine frische Berührungsfläche zu erlangen. Es wurde nun nicht negativ, sondern blieb sehr schwach positiv, zum Beweise, dafs die frühere Negativität nur ein temporäres Resultat der an der Luft gebildeten Oxydschicht war.

2051) Nickel scheint derselben Wirkung wie Eisen unterworfen zu seyn, doch in viel geringerem Grade. Alle Umstände waren analog, und der auf das Eisen (2050) angewandte Beweis war auch hier anwendbar mit demselben Resultat.

2052) So stimmen demnach alle diese Erscheinungen mit Protoxyden und Hyperoxyden darin überein, den entstehenden Strom auf chemische Action zurückzuführen, nicht blofs, was die Abhängigkeit des Stroms von dieser Action betrifft, sondern auch in Bezug auf die Abhängigkeit der *Richtung* des Stroms von der Richtung, welche die chemische Verwandtschaft das erregende oder elektromotorische Anion anzunehmen zwingt. Und es ist, glaube ich, ein höchst schlagender Umstand, dafs diese Körper, welche, wenn sie chemisch wirken können und wirken, Ströme erregen, nicht die geringste Macht dazu haben, sobald *bofser Contact* verstattet ist (1869), obwohl sie vortreffliche Leiter der Elektricität sind, und die durch andere und wirksamere Mittel erregten Ströme leicht durchlassen.

2053) Bei solch einer Masse von Zeugnissen für die Wirksamkeit und Hinlänglichkeit der chemischen Action, wie (1878. 2052) gegeben worden ist; bei so vielen wirksamen Ketten ohne Metallcontact (2017), und unwirk-

Digitized by Google

wirksamen mit demselben (1867): was für ein Grund kann vorhanden seyn, in den Fällen, wo chemische Action und Contact vereinigt sind, die Wirkung lediglich dem Contact oder irgend etwas andern als chemischer Kraft zuzuschreiben? Solch ein Schlufs scheint mir sehr unphilosophisch: es heifst eine erwiesene und thätige Ursache entlassen, um eine blofs hypothetische dafür anzunehmen.

IX. Thermo-elektrischer Beweis.

2054) Die Erscheinungen der schönen Entdeckung Seebeck's, der Thermo-Elektricität, sind zuweilen, und noch neuerlich, als Beweis der elektromotorischen Kraft des Contacts zwischen Metallen und ähnlichen starren Leitern angeführt worden (1809. 1867) [1]). Eine kurze Betrachtung, glaube ich, reicht hin, zu zeigen, wie wenig Stütze diese Erscheinungen der besagten Theorie gewähren.

2055) Wenn der Contact der Metalle einen erregenden Einfluſs in Volta'schen Ketten ausübt, so kann man kaum bezweifeln, dafs nicht die thermo-elektrischen Ströme von derselben Kraft herrühren, d. h. von der durch locale Temperatur bewirkten Störung des Gleichgewichts der Kräfte der verschiedenen Contacte in der metallenen oder ähnlichen Kette. Diejenigen, welche die Thermo-Effecte als Beweise für die Contact-Effecte anführen, müssen sich zu dieser Ansicht bekennen.

2056) Bei Annahme einer Contactkraft müssen wir auch annehmen, dafs Wärme diese Kraft entweder verstärke oder schwäche. Denn wenn in Fig. 18 Taf. III (Bd. LII) A Antimon und B Wismuth ist, und eine Erwärmung bei x einen Strom in Richtung des Pfeils hervorruft, und wenn angenommen wird, dafs Wismuth im Contact mit Antimon positiv gegen letzteres zu werden

1) Fechner's Worte, *Philosoph. Mag.* 1838, *XIII p.* 206. (Ann. Bd. XXXXII S. 483.)

Digitized by Google

suche, so muſs Wärme diese Positivität schwächen, oder, wenn vorausgesetzt wird, das Wismuth suche negativ zu werden, so muſs Wärme den Effect verstärken. Wie wir zu entscheiden vermögen, welche der beiden Ansichten anzunehmen sey, scheint mir nicht klar; denn nichts in den thermo-elektrischen Erscheinungen allein kann den Punkt durch das Galvanometer entscheiden.

2057) Wenden wir uns zu dem Ende zu der Volta'schen Kette, so finden wir dort die Stellung des Antimons und Wismuths verschieden, je nach dem angewandten flüssigen Leiter (2012). Das Antimon, das in Säuren negativ gegen Wismuth ist, ist positiv gegen dasselbe in Alkali und Schwefelkalium; und überdiefs finden wir *beide fast* in der Mitte der Metallreihe. In der thermo-magnetischen Reihe dagegen liegen sie an den *Enden* und stehen so im Gegensatz zu einander wie nur möglich. Dieser Unterschied wurde vor langer Zeit vom Prof. Cumming hervorgehoben [1]); wie verträgt er sich mit der Contacttheorie der Volta'schen Kette?

2058) Wenn ferner Silber und Antimon eine Thermo-Kette (Fig. 19) bilden, und die Berührungsstelle x erhitzt wird, so geht der Strom vom Silber zum Antimon. Bilden Silber und Wismuth eine Thermo-Kette (Fig. 20) und die Stelle x wird erhitzt, so geht der Strom vom Wismuth zum Silber. Angenommen, die Wärme erhöhe die Contactkraft (2056), so geben diese Resultate die Contactkraft zwischen diesen Metallen so: *Antimon* ←▪ *Silber*, und *Wismuth* ▪→ *Silber*. Allein in der Volta'schen Kette geht der Strom, an den Contactpunkten, *vom Silber* sowohl zum *Antimon* als zum *Wismuth*, sobald verdünnte Schwefelsäure, verdünnte oder starke Salpetersäure oder Kalilösung angewandt wird (2012); der Metallcontact wie der in der Thermo-Kette kann also auf jeden Fall hier *sehr wenig* zu thun haben. Im gelben Schwefelkalium geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Antimon wie vom Wismuth *zum Silber*, ein Resul-

1) *Annal. of Philosoph.* 1823, *VI p.* 177.

Digitized by Google

tat eben so unverträglich als das frühere mit dem Thermo-Effect. Wenn farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium zur Schliefsung der Volta'schen Kette angewandt wird, geht der Strom, an den Contactpunkten, vom Wismuth zum Silber, und vom Silber zum Antimon, während er in starker Salzsäure, an den Contactpunkten, gerade umgekehrt vom Silber zum Wismuth und vom Antimon zum Silber geht.

2059) Ferner geht in der Thermo-Reihe der Strom, *an den Contactpunkten* der Metalle, vom Kupfer zum Gold, vom Zinn oder Blei zum Kupfer, Rhodium oder Gold, vom Zink zum Antimon oder Eisen oder selbst Graphit, vom Wismuth zum Nickel, Kobalt, Quecksilber, Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium oder Graphit, — also gerade in umgekehrter Richtung wie bei denselben Metallen, wenn sie mit den gewöhnlichen sauren Lösungen Volta'sche Ketten bilden (2012).

2060) Diese und viele andere Widersprüche, welche bei einem Vergleich der Theorie des Thermo-Contacts und des Volta'schen Contacts erscheinen, lassen sich nur erklären durch Annahme einer specifischen Wirkung des Contacts von Wasser, Säuren, Alkalien, Sulphureten, und anderen erregenden Elektrolyten, für jegliches Metall. Dieser angenommene Contact ist dem Thermo-Metallcontact nicht nur dadurch unähnlich, dafs er in den bei gleichförmigen Temperaturen geschlossenen Ketten keinen Gleichgewichtszustand besitzt, sondern auch in der *Ordnung* der angewandten Metalle keine Beziehung zu demselben hat. So müssen Wismuth und Antimon, welche in der Thermoreihe weit auseinander stehen, diesen Extra-Character von Säure-Contact sehr stark in entgegengesetzter Richtung (*as to its result*) entwickelt haben, um mit einander eine nur schwache Volta'sche Combination zu bilden. Und was das Silber betrifft, welches in der Thermo-Reihe zwischen Zinn und Zink steht, so ist nicht nur dieselbe Abweichung erfor-

Digitized by Google

derlich, sondern es mufs auch der Effect davon so grofs seyn, dafs er so vollständig wie er es thut und selbst kräftig die Unterschiede umkehrt, welche die Metalle (gemäfs der Contacttheorie) hervorzubringen trachten.

2061) Zum ferneren Contrast mit solch einer Annahme mufs erinnert werden, dafs, obwohl die Thermo-Reihe der Körper verschieden ist, von der gewöhnlichen Volta'schen (2012) sie doch vollkommen mit sich selbst übereinstimmt, d. h. dafs wenn Eisen und Antimon schwach mit einander sind und Wismuth stark mit Eisen, diefs auch stark mit Antimon ist; ferner, dafs wenn der Strom, an der heifsen Berührungsstelle, vom Wismuth zum Rhodium geht, und vom Rhodium zum Antimon, es auch, an der heifsen Stelle, noch kräftiger vom Wismuth zum Antimon übergeht. Zur vollen Uebereinstimmung mit dieser einfachen und wahren Relation müfste Schwefelsäure nicht sehr kräftig mit Eisen und Zinn, und schwach mit Silber seyn, wie sie es in der Volta'schen Kette ist, da diese Metalle in der Thermo-Reihe nicht weit auseinanderstehen; auch dürfte sie sich voltaisch nicht fast gleich gegen Gold und Platin verhalten, da diese in der Thermo-Reihe weit auseinanderstehen.

2062) Endlich findet sich in der Thermo-Kette eine Relation zur Wärme, welche zeigt, dafs für jegliche Portion von entwickelter elektrischer Kraft, eine entsprechende Aenderung in einer anderen Kraft oder Kraftform, nämlich der Wärme, stattfindet, die jene zu erklären vermag. Diefs haben übereinstimmend die Versuche von Seebeck und Peltier gezeigt. Allein die Contactkraft ist eine Kraft, welche Etwas aus Nichts hervorzubringen hat, ein Resultat der Contactkraft, welches weiterhin (2069. 2071. 2073) besser auseinandergesetzt werden kann.

2063) Welche, aus den Thatsachen der Thermo-Elektricität ableitbaren Beweise für die Contactwirkung bleiben dann übrig, da sonach die Kraft auf die Säure

Digitized by Google

oder andere gebrauchte Elektrolyte bezogen werden mufs (2060), und da man sie nicht nur unsicher nach jedem Metall, sondern auch in directer Uebereinstimmung mit der Veränderung der chemischen Action zu variiren hat (2874. 1956. 1992. 2006. 2014).

2064) Die Contact-Theoretiker scheinen zu glauben, dafs die Anhänger der chemischen Theorie berufen seyen, die Erscheinungen der Thermo-Elektricität zu erklären. Ich kann nicht einsehen, dafs die Seebeck'sche Kette irgend eine Beziehung zur Volta'schen habe, und glaube, dafs Becquerel's Untersuchungen diesen Schlufs hinreichend rechtfertigen [1]).

X. Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Contactkraft.

2065) Sonach habe ich eine gewisse Masse experimenteller Zeugnisse und daraus gezogener Schlüsse gegeben, welche mir zur Aufhellung des streitigen Punkts geeignet scheinen, in Zusatz zu den Angaben und Argumenten der grofsen Männer, die bereits ihre Resultate und Meinungen zu Gunsten der chemischen Theorie des Voltaismus und gegen die Contacttheorie ausgesprochen haben. Zum Schlufs will ich noch ein Argument hinzufügen, hergenommen von der, nach mir, unphilosophischen Natur der Kraft, auf welche, nach der Contacttheorie, die Erscheinungen bezogen werden.

2066) Nach dieser Theorie wird angenommen (1802), dafs wo zwei ungleiche Metalle (oder richtiger: Körper) einander berühren, die ungleichartigen Theile auf einander wirken und entgegengesetzte Zustände erregen. Ich läugne diefs nicht, glaube vielmehr, dafs eine solche Wirkung in vielen Fällen zwischen aneinanderliegenden Theilchen stattfinden kann, z. B. vorbereitend die Action in den gewöhnlich chemischen Erscheinungen, und auch vorbereitend denjenigen Act der chemischen Combination,

1) *Annal. de chim.* 1829, *XLI. p.* 355, *XLVI. p.* 275.

Digitized by Google

welcher, in der Volta'schen Kette den Strom hervorruft (1738. 1743).

2067) Allein die Contacttheorie nimmt an, dafs diese Theilchen, welche sonach durch ihre gegenseitige Action entgegengesetzte elektrische Zustände erlangt haben, diese Zustände auf einander entladen können, und doch in dem anfänglichen Zustand bleiben, in *jeder Hinsicht* durch den früheren Vorgang nicht verändert werden. Sie nimmt auch an, dafs die Theilchen, die durch ihre gegenseitige Wirkung plus und minus geworden sind, während sie unter dieser inducirten Action stehen, sich entladen auf Theilchen von gleicher Natur mit ihnen und so einen Strom erzeugen.

2068) Diefs stimmt in keiner Hinsicht mit bekannten Wirkungen überein. Nimmt man, in Bezug auf chemische Erscheinungen, zwei Substanzen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, so kann man sich denken, dafs zwei Theilchen von beiden, wenn sie nahe gebracht und erhitzt werden, entgegengesetzte Zustände an ihren gegenüberliegenden Oberflächen induciren, vielleicht, so wie nach Berzelius's Ansicht (1739), und dafs diese Zustände, sich immer mehr steigernd, endlich in eine gegenseitige Entladung der Kräfte übergehen, wobei die Theilchen sich verbinden und unfähig sind den Effect zu wiederholen. Während sie unter Action stehen und ehe die Einwirkung eintritt, können sie ihren Zustand nicht freiwillig verlieren; allein bei Entfernung der *Ursache* der gesteigerten Inductionswirkung, nämlich der Wärme, kann der Effect auf seinen ersten Zustand herabsinken. Wenn die wirkenden Theilchen in die Constitution eines Elektrolyten eingeschlossen sind, können sie eine Stromkraft erzeugen (921. 924) proportional mit dem Betrage der verbrauchten chemischen Kraft (868).

2069) Allein die Contacttheorie, welche, gemäfs den Thatsachen, zu der Annahme genöthigt ist, dafs die wirkenden Theilchen sich nicht verändern (1802. 2067)

Digitized by Google

(denn sonst würde sie die chemische Theorie seyn), ist auch gezwungen anzunehmen, dafs die Kraft, welche zwei Theilchen in den Stand setzt, einen gewissen Zustand in Bezug auf einander anzunehmen, unfähig sey, dieselben in diesem Zustand zu *erhalten*, und so läugnet sie virtuell das grofse Princip der Naturforschung, dafs Ursache und Wirkung gleich sind (2071). Wenn ein Platintheilchen durch Contact mit einem Zinktheilchen seine eigene Elektricität willig dem Zink abtritt, weil dieses durch seine Gegenwart das Platin einen negativen Zustand annehmen zu machen sucht, warum sollte das Platintheilchen von irgend einem hinter ihm liegenden Platintheilchen Elektricität aufnehmen, da dieſs nur dahin streben würde eben den Zustand zu zerstören, in den es durch das Zink versetzt ward. Dieſs ist nicht der Fall bei der gemeinen Vertheilung (und Marianini nimmt an, die Contactwirkung könne durch Luft und durch meſsbare Entfernungen hindurch wirken [1]); denn dabei nimmt eine Kugel, die durch Vertheilung negativ gemacht ist, keine Elektricität von umgebenden Körpern auf, wie sie auch ringsum unisolirt seyn mag; und wenn wir Elektricität in sie hineinzwängen, so wird sie gleichsam zurückgeschlagen mit einer Kraft, die der des vertheilenden Körpers aequivalent ist.

2070) Oder, wenn man vielmehr annimmt, dafs das Zinktheilchen durch seine vertheilende Wirkung das Platintheilchen positiv zu machen suche, und das letztere, in Verbindung stehend mit der Erde oder mit anderen Platintheilchen, auf diesen Elektricität hervorruft und so den positiven Zustand erlangt: warum sollte es diesen Zustand gegen das Zink entladen, gerade die Substanz, welche, indem sie das Platin diesen Zustand annehmen macht, natürlicherweise am geeignetsten seyn sollte, denselben zu unterhalten? Oder ferner, wenn das Zink das

1) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1837, *XXI. p.* 232. 233.

Digitized by Google

Platintheilchen positiv zu machen sucht: warum sollte nicht Elektricität *vom Zink* zum Platin übergehen, da doch ersteres eben so gut als die benachbarten Platintheilchen mit letzterem im Contact ist? Oder, wenn das Zinktheilchen im Contact mit dem Platin positiv zu werden sucht, warum strömt nicht Elektricität zu ihm aus den hinteren Zinktheilchen, so gut als aus dem Platin [1])? Für den angenommenen Vorgang ist keine hinlänglich wahrscheinliche oder philosophische Ursache nachgewiesen, noch ist ein Grund gegeben, warum nicht ein oder der andere der zuvor angegebenen Effecte stattfinden sollte, und, wie ich schon wiederholt gesagt habe, ich kenne kein einziges Factum oder keinen Fall von Contact-Strom, auf welchen, in Ermanglung solcher wahrscheinlichen Ursache, die Theorie sich stützen kann.

2071) In der That, die Contacttheorie nimmt an, dafs eine Kraft, die mächtige Widerstände zu überwältigen im Stande ist, z. B. den von guten oder schlechten Leitern, welche der Strom durchläuft, so wie den von elektrolytischen Actionen, wo Körper durch sie zersetzt werden, aus Nichts entspringen kann; dafs, ohne irgend eine Veränderung in der wirkenden Materie oder den Verbrauch einer erzeugenden Kraft, ein Strom hervorgerufen werden kann, welcher unausgesetzt gegen einen constanten Widerstand fortgeht, und nur gehemmt werden kann, wie in der Volta'schen Batterie, durch die Trümmer, welche seine Aeufserung in seiner eigenen Bahn angehäuft hat. Dieſs würde in der That eine *Schöpfung*

1) Der Einfachheit wegen habe ich mich so ausgedrückt, wie wenn bei Hervorbringung dieser Vertheilungszustände, das eine Metall activ und das andere passiv wäre, während die Theorie verlangt, dafs jedes gegenseitig dem andern unterworfen ist. Allein dieſs macht keinen Unterschied in der Kraft der Argumente; wogegen eine vollständige Angabe der vereinten Aenderungen an beiden Seiten die sich darbietenden Einwürfe, welche indeſs nach beiden Ansichten gleich stark sind, verdunkelt haben würde.

Digitized by Google

von *Kraft* seyn, und ist keiner anderen Kraft in der Natur gleich. Wir kennen viele Processe, durch welche die Form der Kraft so verändert werden kann, dafs eine scheinbare Umwandlung der einen in die andere stattfindet. So können wir chemische Kraft in elektrischen Strom und den Strom in elektrische Kraft verwandeln. Die schönen Versuche von Seebeck und Peltier zeigen Verwandelbarkeit von Wärme und Elektricität; und andere von Oersted und mir, zeigen die Verwandelbarkeit von Elektricität und Magnetismus. Allein niemals, selbst nicht bei dem Gymnotus und der Torpedo (1790) findet eine Schöpfung von Kraft statt, eine Erzeugung von Kraft, ohne eine entsprechende Erschöpfung von Etwas, ihr Nahrung Gebendes [1]).

1) (Note, 29. März 1840.) — Ich bedaure ein höchst wichtiges Zeugnifs für diefs philosophische Argument zuvor nicht gekannt zu haben, nämlich die Meinung, welche Dr. Roget in seinem im Januar 1829 erschienenen „*Treatise on Galvanism*" in der „*Library of Useful Knowlegde*" ausgesprochen hat. Dr. Roget ist durch die Thatsachen der Wissenschaft ein Anhänger der chemischen Theorie; allein die schlagendste Stelle, welche ich nun hervorzuheben wünsche, ist der folgende §. im Art. *Galvanism.* — Von der Volta'schen Contacttheorie sprechend, sagt er: „Wäre irgend ein ferneres Raisonnement erforderlich, sie umzustürzen, so liefse sich ein mächtiges Argument aus folgender Betrachtung hernehmen. Vermöchte eine Kraft zu bestehen, welche die ihr von der Hypothese zugeschriebene Eigenschaft besäfse, nämlich einer Flüssigkeit einen unausgesetzten Impuls in einer constanten Richtung zu ertheilen, ohne durch ihre eigene Wirkung erschöpft zu werden, so würde sie wesentlich verschieden seyn von allen bekannten Kräften in der Natur. Alle Kräfte und Quellen von Bewegung, mit deren Operation wir bekannt sind, werden, wenn sie ihre eigenthümlichen Wirkungen ausüben, verausgabt in demselben Verhältnifs als diese Wirkungen hervorgebracht werden; und daraus entspringt die Unmöglichkeit, durch sie einen immerwährenden Effect, oder, mit anderen Worten, eine immerwährende Bewegung hervorzubringen. Allein die elektromotorische Kraft, welche Volta den in Contact stehenden Metallen zuschreibt, ist eine Kraft, welche, so lange der von ihr in Bewegung gesetzten Elektricität ein ungehinderter Lauf verstattet ist, niemals verbraucht wird,

Digitized by Google

2072) Man mufs sich stets erinnern, dafs die chemische Theorie von einer Kraft ausgeht, deren Daseyn zuvor bewiesen ist, und dafs sie deren Variationen folgt, selten etwas voraussetzend, was nicht durch eine entsprechende einfache chemische Thatsache unterstützt wird. Die Contacttheorie dagegen geht von einer Voraussetzung aus, der sie andere hinzufügt, so wie es die Fälle erfordern, bis zuletzt die Contactkraft, statt das feste unwandelbare Wesen zu seyn, wie es Volta anfangs voraussetzte, so veränderlich als die chemische Kraft selbst ist.

2073) Verhielte es sich anders als es ist, wäre die Contacttheorie richtig, dann müfste, so scheint mir, die Gleichheit von Ursache und Wirkung geläugnet werden (2069). Dann würde auch das Perpetuum mobile möglich seyn; und es würde gar nicht schwer halten, auf den ersten gegebenen Fall eines allein durch Contact erzeugten elektrischen Stroms eine elektro-magnetische Vorrichtung zu construiren, welche, dem Principe nach, unaufhörlich mechanische Effecte hervorbrächte.

Royal Institution, 1839, Dec. 26.

Zusatz.

2074) In einer früheren Reihe (925 etc.) habe ich gesagt, dafs ich nicht glaubte, es rühre irgend ein Theil der Elektricität der Volta'schen Kette von der Verbindung des Zinkoxyds mit der angewandten Schwefelsäure her, und dafs ich in sofern mit Sir Humphry Davy übereinstimmte, als ich glaubte, dafs Säuren und Alkalien bei ihrer Verbindung keine bedeutende Menge von Elektricität entwickeln, wenn sie nicht Theile von Elektrolyten sind.

und fortwährend mit unverminderter Kraft erregt wird in der Erzeugung eines unaufhörlichen Effects. Gegen die Wahrheit einer solchen Voraussetzung sind alle Wahrscheinlichkeiten nur unendlich. — Roget.

Digitized by Google

Diefs wollte ich berichtigen; denn ich glaube Becquerel's Kette ist ein vollkommener Beweis, dafs wenn Alkali und Säure sich verbinden, ein elektrischer Strom erzeugt wird [1]).

Ich erfahre, dafs Dr. Mohr in Coblenz scheint gezeigt zu haben, dafs unter den Säuren nur die Salpetersäure bei ihrer Verbindung mit Alkalien einen elektrischen Strom hervorbringen könne [2]).

Was mich betrifft, so machte ich, aus theoretischen Gründen, eine Ausnahme bei den Wasserstoffsäuren (929). Ich hatte auch zugegeben, dafs gelöste Sauerstoffsäuren in solchen Fällen schwache elektrische Ströme hervorbringen könnten (928 und Note), und Jacobi sagt, dafs in Becquerel's verbesserter Kette aus Säure und Alkali es nicht ein Dreifsigstel der ganzen Kraft sey, welche als Strom erscheint. Allein ich wünsche jetzt zu sagen, dafs, obwohl ich nicht glaube, dafs in der Voltaschen Batterie die *Quantität* der Elektricität durch die Verbindung des Oxyds mit der Säure irgend vergröfsert oder afficirt wird, doch diese Verbindung (*the latter circumstance*) nicht ganz für Nichts zu achten sey, die Untersuchungen von Daniell über die Natur der zusammengesetzten Elektrolyte [3]) verknüpfen die Elektrolysirung eines Salzes und des dasselbe gelöst enthaltenden Wassers in solcher Weise, dafs sie es fast gewifs machen, dafs, in entsprechenden Fällen von *Bildung* eines Salzes an dem Erregungsorte in der Volta'schen Kette, ein ähnlicher Zusammenhang zwischen dem Wasser und dem gebildeten Salz existiren müsse; und ich zweifle wenig, dafs die vereinte Wirkung von Wasser, Säuren und

1) *Bibl. univers.* 1838, *XIV p.* 129. 171. *Compt. rend. I. p.* 459. *Ann. de chim.* 1827, *XXXV. p.* 122. (Ann. Bd. XXXXVIII S. 19.)

2) *Phil. Mag.* 1838, *XIII p*, 382, oder Poggendorff's Annalen, Bd. XLII p. 76.

3) *Phil. Trans.* 1839, *p.* 97.

Digitized by Google

Basen in Becquerel's Kette, in Daniell's Elektrolysirungen, und am Zink in der gewöhnlichen activen Säule, im Princip innig mit einander verknüpft sind.

IV. *Ueber die theoretische Erklärung einer scheinbar neuen Polarität des Lichts;* von G. B. Airy [1]).

(Schluſs von S. 479.)

Um den Werth von $G(s)\cos\varphi(s)$, auf welchem all unsere Rechnungen beruhen, zu veranschaulichen, habe ich die Curve Taf. I Fig. 8 construirt, in der die Abscisse den Werth von s und die Ordinate den Werth von $G(s)\cos\varphi(s)$ vorstellt. Die dem Werth von $G(s)\cos[\varphi(s)-R]$ entsprechende Curve kann aus dieser hinlänglich gut abgeleitet werden, wenn man sich die ganze Curve forgeschoben denkt, nicht in allen Theilen um gleich viel, sondern in verschiedenen Theilen um verschiedene Strecken, die zur Länge einer der Wellen immer dasselbe Verhältniſs haben wie R zu 360°. So ist $G(s)\cos[\varphi(s)-90°]$ durch die Curve Fig. 9 vorgestellt.

Aus einem Blick auf die Fig. 8 ergeben sich leicht folgende Sätze. Erstens, daſs die Variationen der Lichtstärke, welche durch $G(s)\cos\varphi(s)$ vorgestellt werden, bei groſsen Werthen von s so klein sind, daſs sie darum allein vernachlässigt werden könnten. Zweitens, daſs,

1) *Berichtigung.* In der ersten Hälfte dieses Aufsatzes, in der Formel auf der unteren Hälfte der S. 478 ist immer zu lesen:

$$\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g} \quad \text{statt} \quad \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}$$

Einer ähnlichen Umänderung bedürfen die Ausdrücke für die Gröſsen J', H und G auf S. 470, und die für K und L auf S. 472.

Digitized by Google

wenn die Intensitäten einer grofsen Anzahl nicht interferirender Lichtbündel zusammengefafst werden, der Anfangspunkt von s für jedes Bündel eine verschiedene Lage hat; allein da die intermediären Abstände dieser Anfänge klein sind, so können nahe beim Anfangspunkt von s die Variationen der Intensität beinahe sämmtlich zusammenfallen, und so eine Reihe starker Abwechslungen von Hell und Dunkel in dem Aggregat hervorbringen; wogegen an den Stellen, wo s grofs ist, die kleinen Abstände der Anfangspunkte und die entsprechende Verschiebung der Wellen der Curve hinreichend grofs seyn werden, um die erhabenen Theile der einen Curve auf die vertieften der anderen zu bringen u. s. w., oder das starke Licht des einen Bündels mit dem schwachen des andern zu mischen, und so die Abwechslungen von Hell und Dunkel nur in der Nähe des Anfangs von s sichtbar werden lassen. Drittens, dafs, wenn die Anfänge von s in den nicht interferirenden Lichtbündel zusammenfallen, die Werthe von λ aber sehr verschieden sind, alsdann die Werthe von s für denselben Werth von b $\left(\text{ausgedrückt durch } \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}+g}\right)$, wenn b grofs ist, sehr verschieden seyn können für verschiedene Werthe von λ, so wird sich denn auch hier starkes Licht von dem einen Bündel, mit schwachem von dem andern vermischen, und die Abwechslung von hell und dunkel nur in der Nähe der Anfänge von s sichtbar seyn. Ich will nun zu den practischen Anwendungen unserer Formel übergehen.

I. Gesetzt, es gehe heterogenes Licht von einem Punkt oder einer schmalen Linie aus, und werde von einem Auge aus einer gröfseren Entfernung als der des deutlichen Sehens betrachtet; es werde ein dünnes Glimmerblatt, mit seinem Rande parallel der Linie, allmälig vor die Pupille des Auges geschoben, und es soll nun das Aussehen dieser Linie beschrieben werden.

Digitized by Google

Die Formel ist:

$$2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right).\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right)$$
$$+G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right)\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right)-R\right\}$$

und man hat zu nehmen das Aggregat von allen Werthen dieses Ausdrucks für verschiedene Werthe von λ. Nun kann das letzte Glied sogleich fortgeworfen werden. Denn die Werthe von R werden sehr variiren, vielleicht bis zu vielen Multiplis von 360° für die Strahlen von verschiedener Farbe. Deshalb werden, in dem Aggregat, die Ausdrücke:

$$\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right)-R\right\},$$

welche addirt sind, alle Werthe, positive und negative, haben. Der Ausdruck ist daher:

$$2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right)\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cb}{a}}+g\right).$$

Die hiedurch vorgestellten Lichtwechsel sind, aus den angeführten Gründen, nur sichtbar, wenn $\frac{cb}{a}+g$ klein ist, d. h. wenn b sehr wenig von $-\frac{ag}{c}$ abweicht. Wenn daher der Rand des Glimmers *rechts* von der Mitte der Pupille liegt, so werden die Lichtsteifen *links* vom Mittelpunkt des undeutlichen Bildes auf der Netzhaut liegen oder für die Wahrnehmung an der *rechten* Seite des betrachteten Gegenstandes erscheinen. Wenn man daher das Glimmerblatt bewegt, so werden sich die Streifen in derselben Richtung bewegen. Ueberdiefs wird derjenige Streifen am deutlichsten seyn, — weil sein Coëfficient vom variabeln Theil am gröfsten ist, weil er nicht durch eine Variation von λ affücirt wird, und weil die anderen Streifen symmetrisch an beiden Seiten angeord-

Digitized by Google

net sind, — für welchen $\frac{cb}{a}+g$ Null ist, und für diesen Ausdruck der Intensität einer jeden Farbe ist:

$$2-G(0)\cos\varphi(0)=2-1=1,$$

welches der Minimum-Werth ist. Man sieht also in der Mitte einen scharf bezeichneten dunklen Streifen und zu beiden Seiten schwache helle und dunkle Streifen. Und die Gesammtheit dieser Erscheinungen wird (innerhalb weiter Gränzen) unabhängig seyn von der Dicke des Glimmers. Der Leser kann diese Schlüsse leicht durch einen Versuch prüfen, und er wird Alles bestätigt finden.

Nähme man an, das Auge sey zu nahe für das deutliche Sehen der Lichtlinie, so würde die Untersuchung noch genau dieselbe seyn; allein der Ort, wo die Streifen sichtbar sind, würden bestimmt werden dadurch, dafs man $\frac{cb}{a'}-g$ klein macht, oder b nahe gleich $+\frac{a'g}{c}$ setzt. Daraus wird dann erhellen, dafs, beim Bewegen des Glimmerblatts, die Kräfte sich in entgegengesetzter Richtung zu bewegen scheinen, was mit der Beobachtung übereinstimmt.

II. Gesetzt, die Ausgangslinien der verschiedenen Arten homogenen Lichts seyen getrennt entweder durch prismatische Refraction oder durch Diffraction mittelst eines Gitters oder auf irgend eine andere Weise, welche die Farben in Ordnung der Werthe von λ auseinanderlegt; gesetzt ferner, das Auge sey zu entfernt, um die Farbenlinie deutlich zu sehen, es werde ein dünnes Glimmerblatt, mit seinem Rande parallel den Linien, allmälig vor die Pupille des Auges geschoben, und es soll nun das Ansehen des Spectrums beschrieben werden.

Erstens, es sey das rothe Ende des Spectrums an derselben Seite wie das Glimmerblatt, oder an der Seite, an welcher b und g als positiv betrachtet werden.

Es sey k die Ordinate, gemessen von einem festen Punkt auf der Netzhaut nach dem undeutlichen Bilde

Digitized by Google

irgend einer Farbe (k ist daher eine Function von λ), und l die Ordinate, gemessen von demselben festen Punkt zu irgend einem Punk, dessen Lichtstärke bestimmt werden soll. Dann ist $k+b=l$ oder $b=l-k$, und substituirt man diefs in dem allgemeinen Ausdruck für die Intensität, so wird er:

$$2-G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)\cos\varphi\left)\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)$$

$$+G\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)-R\right\}$$

Nun kann das zweite Glied dieses Ausdrucks so gleich vernachlässigt werden, ohne Betrachtung der Lage des Spectrums. Denn da k eine Function von λ und die spectrische Trennung beträchtlich ist, so wird $\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{ck}{a}}$ sich rasch mit λ verändern, und deshalb der Winkel

$$\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)$$

alle in mehre Kreisumfänge eingeschlossene Werthe haben, für die Variation von λ, die in die auf denselben Punkt l fallenden Strahlen eingeschlossen ist, und die positiven und negativen Werthe vom Cosinus zerstören einander beinahe.

In Bezug auf das dritte Glied mufs bemerkt werden, dafs in dem auf der Netzhaut bewirkten Bilde das blaue Ende des Spectrums an derselben Seite liegt wie das Glimmerblatt, oder dafs k am gröfsten ist für die brechbarsten Strahlen, und deshalb

$$\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}}\right)$$

am kleinsten für die wenigst brechbaren Strahlen. Ueberdiefs ist R am gröfsten oder $-R$ am kleinsten für die brechbarsten Strahlen. Mithin hat der Zusatz des Gliedes $-R$ den Erfolg, dafs es die Variation des Arguments vom Cosinus noch rascher macht für die Variation

Digitized by Google

tion von λ, und deshalb werden die positiven und negativen Werthe des Cosinus einander zerstören, oder das dritte Glied kann vernachlässigt werden.

Der Ausdruck für die Intensität reducirt sich deshalb auf sein erstes Glied 2, oder es sind in dem Spectrum keine Streifen sichtbar.

Zweitens: es liege das blaue Ende des Spectrums an derselben Seite mit dem Glimmerblatt.

Das zweite Glied des Ausdrucks kann, wie zuvor, vernachlässigt werden. Was aber das dritte Glied betrifft, so sind die Umstände hier ganz anders. Denn nun ist k am kleinsten für die brechbarsten Strahlen (indem das blaue Ende des auf der Netzhaut gebildeten Spectrums an der dem Glimmerblatt entgegengesetzten Seite liegt), und deshalb ist

$$\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}\right)$$

am gröfsten für die brechbarsten Strahlen, deshalb haben auch die chromatischen Variationen des Arguments

$$\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}\right)-R$$

eine Tendenz einander zu zerstören. Und bei zweckmäfsig gewählter Dicke des Glimmerblatts können die chromatischen Variationen von R (für die auf denselben Punkt der Netzhaut fallenden Farben) dieselben seyn als die chromatischen Variationen von:

$$\varphi\left(\sqrt{\frac{2a}{\lambda ce}}\cdot\frac{cl}{a}+g-\frac{ck}{a}\right)$$

für diejenigen Werthe der Function, welche die Streifen am glänzendsten machen. In diesen werden die von allen benachbarten Farben erzeugten Streifen sich einander in Intensität addiren, und deshalb wird man starke Streifen im Spectrum sehen.

Anlangend den Ort, wo als abhängig von der Stelle des Glimmerrandes; irgend ein heller oder dunkler Streifen ge-

Digitized by Google

sehen wird, d. h. anlangend den Werth von l für einen dieser Streifen, als abhängig von g, so ist klar, dafs die Intensität (die stärkste wie die schwächste) unverändert bleibt, sobald man $\frac{cl}{a}+g$ constant erhält, d. h. es wird ein Streifen von gleichem Charakter vorhanden seyn, so lange man l in demselben Grade, aber in entgegengesetzter Richtung wie $\frac{ag}{c}$ variirt, d. h. der Streifen auf der Netzhaut wird sich in entgegengesetzter Richtung als der Glimmer verschieben, oder wird sich, für das Sehen, in derselben Richtung als der Glimmer verschieben. Diese Verschiebung wird aber klein seyn, wenn a klein ist.

III. Gesetzt, das Auge sey zu nahe, um die Farbenlinien deutlich zu sehen, alle übrigen Umstände seyen aber dieselben wie in dem zweiten Problem. In diesem Fall ist der Ausdruck für die Intensität:

$$2-G\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}}\cdot\sqrt{\frac{cl}{a'}-g+\frac{ck}{a'}}\right).\cos\varphi\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}}\cdot\sqrt{\frac{cl}{a'}-g-\frac{ck}{a'}}\right)$$

$$+G\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}}\cdot\sqrt{\frac{cl}{a'}-g-\frac{ck}{a'}}\right).\cos\left\{\varphi\left(\sqrt{\frac{2a'}{\lambda ce}}\cdot\sqrt{\frac{cl}{a'}-g-\frac{ck}{a'}}\right)-R\right\}$$

Die Untersuchung über die Wirkung der verschiedenen Glieder kann genau in derselben Weise wie beim zweiten Problem geführt werden, und das Resultat ist genau dasselbe, nämlich, dafs, wenn das rothe Ende des Spectrums auf derselben Seite mit dem Glimmerblatt liegt, keine Streifen entstehen, dafs aber, wenn das blaue Ende des Spectrums auf Seite des Glimmerblatts liegt, und das Glimmerblatt die gehörige Dicke hat, die von den benachbarten Farben erzeugten Streifen einander ganz oder beinahe entsprechen, und deshalb in der vereinten Wirkung auf das Auge starke Streifen hervorbringen.

In Bezug auf den Ort, wo irgend ein heller oder dunkler Streif gesehen wird, als abhängig von dem Ort des Glimmerrands, so wird die Intensität nun unverän-

Digitized by Google

dert bleiben, wenn man $\frac{cl}{a'}-g$ constant erhält, d. h. es wird ein Streifen von gleichem Charakter erhalten, wenn man die Variationen von l denen von $\frac{a'g}{c}$ gleich macht, und zwar in gleicher Richtung; oder die Streifen auf der Netzhaut verschieben sich in gleicher Richtung mit der Verschiebung des Glimmers, und daher sieht man die Streifen sich in entgegengesetzter Richtung mit dem Glimmer verschieben.

Um die Ursache des Verchwindens der Streifen, wenn das rothe des äufserlichen Spectrums oder das blaue des auf der Netzhaut gebildeten auf Seite des Glimmerblatts liegt, so wie die Ursache des Entstehens der Streifen, wenn das blaue Ende des äufserlichen Spectrums oder das rothe Ende des auf der Netzhaut gebildeten auf Seite des Glimmerblatts liegt, besser zu veranschaulichen, habe ich die Curven Taf. I Fig. 10, Taf. II Fig. 2, 3, 4, 5, gegründet auf folgende Berechnungen, gezeichnet. Die unten stehende Tafel enthält die berechneten Werthe von:

$$2-G(s).\cos\varphi(s)+G(s).\cos\{\varphi(s)-R\}$$

für alle die Werthe von s, welche merkliche Wirkungen hervorbringen, und für die Werthe 0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°, 180°, 210°, 240°, 270°, 300° und 330° von R. Diese gelten auch natürlich für die Werthe $2n\pi$, $2n\pi+30^\circ$, $2n\pi+60^\circ$ etc. von R.

Digitized by Google

Tafel der Werthe von:

$$2 - G(s)\cos q(s) + G(s).\cos\{q(s) - R\}.$$

Werthe von R.

s.	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
—4,2	2,000	2,050	2,146	2,263	2,368	2,433
—4,1	2,000	1,917	1,885	1,914	1,995	2,108
—4,0	2,000	1,902	1,789	1,693	1,639	1,642
—3,9	2,000	2,027	1,995	1,914	1,804	1,696
—3,8	2,000	2,122	2,222	2,273	2,263	2,193
—3,7	2,000	2,066	2,181	2,313	2,428	2,496
—3,6	2,000	1,927	1,921	1,984	2,098	2,233
—3,5	2,000	1,870	1,752	1,676	1,663	1,718
—3,4	2,000	1,960	1,862	1,735	1,613	1,530
—3,3	2,000	2,097	2,132	2,097	2,000	1,868
—3,2	2,000	2,145	2,288	2,391	2,427	2,386
—3,1	2,000	2,060	2,187	2,347	2,496	2,595
—3,0	2,000	1,921	1,923	2,006	2,149	2,313
—2,9	2,000	1,843	1,720	1,664	1,689	1,790
—2,8	2,000	1,890	1,739	1,590	1,482	1,444
—2,7	2,000	2,026	1,966	1,840	1,682	1,534
—2,6	2,000	2,149	2,233	2,230	2,141	1,989
—2,5	2,000	2,186	2,372	2,508	2,558	2,508
—2,4	2,000	2,117	2,303	2,512	2,687	2,781
—2,3	2,000	1,980	2,071	2,219	2,468	2,668
—2,2	2,000	1,848	1,797	1,861	2,023	2,238
—2,1	2,000	1,786	1,618	1,540	1,574	1,711
—2,0	2,000	1,821	1,601	1,412	1,304	1,304
—1,9	2,000	1,925	1,759	1,548	1,348	1,213
—1,8	2,000	2,071	2,020	1,866	1,647	1,425
—1,7	2,000	2,203	2,300	2,267	2,112	1,878
—1,6	2.000	2,284	2,514	2,639	2,599	2,430
—1,5	2,000	2,301	2,619	2,871	2,989	2,941
—1,4	2,000	2,252	2,598	2,948	3.206	3,304
—1,3	2,000	2,150	2,461	2,851	3,217	3,460
—1,2	2,000	2,015	2,240	2,615	3,041	3,402
—1,1	2,000	2,874	1,979	2,288	2,719	3,157
—1,0	2,000	1,740	1,709	1,918	2,309	2,778
—0,9	2,000	1,626	1,461	1,548	1,863	2,323
—0,8	2,000	1,548	1,263	1,221	1,433	1,842
—0,7	2,000	1,496	1,113	0,946	1,042	1,373

Digitized by Google

s.	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
—0,6	2,000	1,490	1,036	0,759	0,734	0,969
—0,5	2,000	1,504	1,006	0,639	0,500	0,628
—0,4	2,000	1,545	1,029	0,590	0,347	0,364
—0,3	2,000	1,604	1,095	0,609	0,275	0,184
—0,2	2,000	1,681	1,200	0,688	0,281	0,087
—0,1	2,000	1,769	1,338	0,821	0,358	0,072
0,0	2,000	1,866	1,500	1,000	0,500	0,134
+0,1	2,000	1,968	1,682	1,219	0,702	0,271
+0,2	2,000	2,073	1,879	1,472	0,960	0,479
+0,3	2,000	2,176	2,085	1,751	1,265	0,756
+0,4	2,000	2,272	2,289	2,046	1,607	1,091
+0,5	2,000	2,358	2,486	2,347	1,980	1,482
+0,6	2,000	2,431	2,666	2,641	2,364	1,910
+0,7	2,000	2,473	2,804	2,900	2,733	2,350
+0,8	2,000	2,496	2,905	3,117	3,075	2,790
+0,9	2,000	2,479	2,939	3,254	3,341	3,176
+1,0	2,000	2,424	2,893	3,284	3,493	3,462
+1,1	2,000	2,329	2,767	3,198	3,507	3,612
+1,2	2,000	2,202	2,563	2,989	3,364	3,589
+1,3	2,000	2,056	2,299	2,665	3,055	3,366
+1,4	2,000	1,914	2,012	2,270	2,620	2,966
+1,5	2,000	1,801	1,753	1,871	2,123	2,441
+1,6	2,000	1,738	1,569	1,529	1,654	1,884
+1,7	2,000	1,750	1,516	1,361	1,328	1,425
+1,8	2,000	1,835	1,613	1,394	1,240	1,189
+1,9	2,000	1,969	1,834	1,631	1,423	1,257
+2,0	2,000	2,122	2,122	2,014	1,825	1,605
+2,1	2,000	2,203	2,340	2,374	2,296	2,128
+2,2	2,000	2,212	2,427	2,589	2,653	2,602
+2,3	2,000	2,128	2,328	2,547	2,725	2,816
+2,4	2,000	1,989	2,083	2,258	2,467	2,653
+2,5	2,000	1,864	1,814	1,864	2,000	2,186
+2,6	2,000	1,827	1,675	1,586	1,583	1,667
+2,7	2,000	1,901	1,756	1,598	1,472	1,412
+2,8	2,000	2,044	2,006	1,898	1,749	1,598
+2,9	2,000	2,148	2,249	2,274	2,218	2,095
+3,0	2,000	2,141	2,305	2,448	2,531	2,533
+3,1	2,000	2,021	2,120	2,269	2,429	2,556
+3,2	2,000	1,892	1,851	1,887	1,990	2,133
+3,3	2,000	1,870	1,738	1,641	1,606	1,641
+3,4	2,000	1,978	1,895	1,773	1,646	1,548

Digitized by Google

s.	0°.	30°.	60°.	90°.	120°.	150°.
+3,5	2,000	2,106	2,161	2,148	2,072	1,954
+3,6	2,000	2,119	2,254	2,368	2,431	2,425
+3,7	2,000	2,002	2,070	2,185	2,317	2,432
+3,8	2,000	1,891	1,821	1,811	1,862	1,962
+3,9	2,000	1,922	1,814	1,704	1,623	1,591
+4,0	2,000	2,058	2,061	2,007	1,911	1,798
+4,1	2,000	2,114	2,227	2,308	2,337	2,305
+4,2	2,000	2,009	2,074	2,179	2,296	2,392

Werthe von *R.*

s.	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
—4,2	2,442	2,392	2,296	2.179	2,074	2,009
—4,1	2,222	2,305	2,337	2,308	2,227	2,114
—4,0	1,700	1,798	1,911	2,007	2,061	2,058
—3,9	1,617	1.591	1,623	1,704	1,814	1,922
—3,8	2,084	1,962	1,862	1,811	1,821	1,891
—3,7	2,498	2,432	2,317	2,185	2,070	2,002
—3,6	2,352	2,425	2,431	2,368	2,254	2,119
—3,5	1,824	1,954	2,072	2,148	2,161	2,106
—3,4	1,508	1,548	1,646	1,773	1,895	1,978
—3,3	1,738	1,641	1,606	1,641	1,738	1,870
—3,3	2,378	2,133	1,990	1,887	1,851	1,892
—3,1	2,616	2,556	2,429	2,269	2,120	2,021
—3,0	2,454	2,533	2,531	2,448	2,305	2,141
—2,9	1,938	2,095	2,218	2,274	2,249	2,148
—2,8	1,488	1,598	1,749	1,898	2,006	2,044
—2,7	1,438	1,412	1,472	1,598	1,756	1,904
—2,6	1,816	1,667	1,583	1,586	1,675	1,827
—2,5	2,372	2,186	2,000	1,864	1,814	1,864
—2,4	2,770	2,653	2,467	2,258	2,083	1,989
—2,3	2,796	2,816	2,725	2,547	2,328	2,128
—2,2	2,450	2,602	2,653	2,589	2,427	2,212
—2,1	1,914	2,128	2,296	2,374	2,340	2,203
—2,0	1,426	1,605	2,825	1,014	2,122	2,122
—1,9	1,181	1,257	1,423	1,634	1,834	1,969
—1,8	1,260	1,189	1,240	1,394	1,613	1,835
—1,7	1,628	1,425	1,328	1,361	1,516	1,750
—1,6	2,168	1,884	1,654	1,529	1,569	1,738
—1,5	2,742	2,441	2,123	2,871	1,753	1,801

Digitized by Google

s.	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
—1,4	3,318	2,966	2,620	2,270	2,012	1,914
—1,3	3,516	3,366	3,055	2,665	2,299	2,056
—1,2	3,604	3,589	3,364	2,989	2,563	2,202
—1,1	3,486	3,612	3,507	3,198	2,767	2,329
—1,0	3,202	3,462	3,493	3,284	2,893	2,424
—0,9	2,802	3,176	3,341	3,254	2,939	2,479
—0,8	2,338	2,790	3,075	3,117	2,905	2,496
—0,7	1,852	2,350	2,733	2,900	2,804	2,473
—0,6	1,400	1,910	2,364	2,641	2,666	2,431
—0,5	0,986	1,482	1,980	2,347	2,486	2,358
—0,4	0,636	1,091	1,607	2,046	2,289	2,272
—0,3	0,360	0,756	1,265	1,751	2,085	2,176
—0,2	0,160	0,479	0,960	1,472	1,879	2,073
—0,1	0'040	0,271	0,702	1,219	1,682	1,968
0,0	0,000	0,134	0,500	1,000	1,500	1,866
+0,1	0,040	0,072	0,358	0,821	1,338	1,769
+0,2	0,160	0,087	0,281	0,688	1,200	1,681
+0,3	9,360	0,184	0,275	0,609	1,095	1,604
+0,4	0,636	0,364	0,347	0,590	1,029	1,545
+0,5	0,986	0,628	0,500	0,639	1,006	1,504
+0,6	1,400	0,969	0,734	0,759	1,036	1,490
+0,7	1,852	1,373	1,042	0,946	1,113	1,496
+0,8	2,338	1,842	1,433	1,221	1,263	1,548
+0,9	2,802	2,323	1,863	1,548	1,461	1,626
+1,0	3,202	2,778	2,309	1,918	1,709	1,740
+1,1	3,486	3,157	2,719	2,288	1,979	1,874
+1,2	3,604	3,402	3,041	2,615	2,240	2,015
+1,3	3,516	3,460	3,217	2,851	2,461	2,150
+1,4	3,318	3,304	3,206	2,948	2,598	2,252
+1,5	2,742	2,941	2,989	2,871	2,619	2,301
+1,6	2,168	2,430	2,599	2,639	2,514	2,284
+1,7	1,628	1,878	2,112	2,267	2,300	2,203
+1,8	1,260	1,425	1,647	1,866	2,020	2,071
+1,9	1,181	1,213	1,348	1,548	1,759	1,925
+2,0	1,426	1,304	1,304	1,412	1,601	1,821
+2,1	1,914	1,711	1,574	1,540	1,618	1,786
+2,2	2,450	2,238	2,023	1,861	1,797	1,848
+2,3	2,796	2,668	2,468	2,249	2,071	1,980
+2,4	2,770	2,781	2,687	2,512	2,303	2,117
+2,5	2,372	2,508	2,558	2,508	2,372	2,186
+2,6	1,816	1,989	2,141	2,230	2,233	2,149

Digitized by Google

s.	180°.	210°.	240°.	270°.	300°.	330°.
+2,7	1,438	1,534	1,682	1,840	1,966	2,026
+2,8	1,488	1,444	1,482	1,590	1,739	1,890
+2,9	1,938	1,790	1,689	1,664	1,720	1,843
+3,0	2,454	2,313	2,149	2,006	1,923	1,921
+3,1	2,616	2,595	2,406	2,347	2,187	2,060
+3,2	2,378	2,386	2,427	2,391	2,288	2,145
+3,3	1,738	1,868	2,000	2,097	2,132	2,097
+3,4	1,508	1,530	1,613	1,735	1,862	1,960
+3,5	1,824	1,718	1,663	1,676	1,752	1,870
+3,6	2,352	2,233	2,098	1,984	1,921	1,927
+3,7	2,498	2,496	2,428	2,313	2,181	2,066
+3,8	2,084	2,193	2,263	2,273	2,222	2,122
+3,9	1,617	1,696	1,804	1,914	1,995	2,027
+4,0	1,700	1,642	1,639	1,693	1,789	1,902
+4,1	2,222	2,108	1,995	1,914	1,885	1,917
+4,2	2,442	2,433	2,368	2,263	2,146	2,050

Fig. 10. *a* Taf. I enthält eine graphische Darstellung der dieseu zwölf Werthen von R entsprechenden Intensitätsvariationen, wobei die Höhe der Curve über der geraden Linie die Intensität vorstellt. Die Curve darunter, Fig. 10. *b*, stellt in gleicher Weise das Aggregat vor, d. h. die Summe der Ordinaten, dividirt durch zwölf. Diese Figur entspricht dem Fall des ersten Problems, ausgenommen, dafs, da in dem Werthe von λ keine Veränderung für die verschiedenen Curven gemacht, welches geschehen mufste, da hier $s = \sqrt{\frac{2a}{\lambda ce} \cdot \frac{cb}{a}} + g$, die Zersörung der Streifen mit Entfernung von deren Mittelpunkt nicht gehörig dargestellt ist, wogegen jedoch die centralen Streifen richtig vorgestellt sind.

Fig. 2. *a* Taf. II enthält eine Vorstellung des Effects der Verschiebung des centralen Anfangs jeder Reihe von Streifen um eine Strecke proportional mit R, so dafs der Verschub 1,8 in den Werthen von s entspricht 360° von R; die Richtung der Verschiebung ist die, welche erzeugt wird, wenn das rothe Ende des Spectrums dem

Digitized by Google

Glimmer zunächst gelegt wird. Die Curve, Fig. 2. *b*, stellt in gleicher Weise das Aggregat dar, d. h. die Summe der Ordinaten, dividirt durch zwölf. Die Curve Fig. 2 *c* stellt das Aggregat vor für den Fall, dafs 24 Curven genommen wären, und die Verschiebung von *s* in der 24sten das Doppelte von der in der 12ten betrüge. Die Zerstörung der Streifen ist hier, für den Gesichtssinn vollständig, obwohl die Verschiebung von *s* von gleichem Betrage ist wie die, welche, in entgegengesetzter Richtung genommen) starke Streifen erzeugt.

Fig. 3. *a* Taf. II zeigt den Effect der Verschiebung der Streifen in der Richtung des Verschubs erzeugt durch Legung des blauen Endes vom Spectrum zunächst an den Glimmer, so dafs der Verschub von 1,8 im Werthe von *s* entspricht 360° von *R*.

Fig. 4. *a* zeigt dasselbe für einen Verschub von 1,3 im Werthe von *s* entsprechend 360° von *R*. — Fig. 5 *a*. eben so für einen Verschub von 2,4 im Werthe *s* entsprechend 360° von *R*.

Die Figuren 3. *b*, 4. *b*, 5. *b* zeigen den Effect der Aggregation von zwölf Curven, d. h. die Summe der Ordinaten dividirt durch 24, wobei der Werth von *R* für die 24ste das Doppelte von der bei der zwölften ist.

Zu bemerken ist, dafs kein merklicher Fehler daraus entsteht, dafs hier keine Veränderung in dem Werthe von λ gemacht ist; denn die verschiedenen Lichtarten, welche mit einander gemischt sind, stammen nicht aus dem gesammten Spectrum, sondern nur aus einem sehr beschränkten Theile desselben, und die Eigenschaften des Quantitätsunterschiedes der verschiedenen Strahlen treten nicht unmittelbar in Folge der Variation von λ, sondern in Folge der Variation von *R* ein.

Es ist auch zu bemerken, dafs sich starke Streifen sowohl in Fig. 3 als in Fig. 5 Taf. III erzeugen, obwohl, auf 360° von *R*, in der ersteren Figur ein Verschub von 1,2, und in der letzteren ein Verschub von 2,4 in dem

Digitized by Google

Werthe von s vorkamen. Es scheint also, dafs, bei einem und demselben Spectrum, ein beträchtlicher Spielraum sowohl für die Dicke des Glimmerblatts als für die Beschauung des Spectrums, in Bezug auf den Abstand von der deutlichen Sehweite, gestattet ist. Aus demselben Grunde kann ein Glimmerblatt, welches Streifen in einem prismatischen Spectrum zeigt, auch Streifen zeigen in dem Spectrum, welches durch ein Gitter auf einer Linse oder durch Reflexion von einer gefurchten Fläche erzeugt worden ist, obwohl der Grad der Trennung der Farben in verschiedenen Theilen des Spectrums ungemein verschieden ist in diesen Fällen.

Die Zwischenräume der Streifen bestimmen sich jedoch immer approximativ durch gewisse numerische Veränderungen in dem Werthe von R; deshalb wird immer *beinahe* die nämliche Anzahl von Streifen auf dem Spectrum vorhanden seyn, und diese Anzahl wird immer *nahezu* derjenigen gleich seyn, welche Hr. Talbot an dem deutlich gesehenen Spectrum wahrgenommen hat. Die Streifen werden daher im Allgemeinen desto breiter als das Spectrum breiter wird, d. h. als das Auge, gesetzt es sey anfangs ferner als die deutliche Sehweite, sich dieser Weite nähert. Es kann jedoch geschehen, dafs, bei Verkleinerung von a, die Veränderungen in dem Werthe von s nicht genau denen von R entsprechen, und dafs deshalb bei einer Lage zwischen der, bei welcher die Streifen, und der, bei welcher Hrn. Talbot's Streifen deutlich gesehen werden, durchaus keine Streifen sichtbar sind.

Bei der Gesammtheit der aus dieser Theorie abgeleiteten speciellen Schlüsse ist die Uebereinstimmung mit der Beobachtung vollständig. Ich beschränke diese Behauptung jedoch nur auf die allgemeinen Züge der Erscheinungen; denn bis jetzt fehlt es noch ganz an Messungen, und einige derselben, welche, wie natürlich, von dem veränderlichen Zustand des Auges, in Bezug auf

Digitized by Google

Focal-Ajustirung, während der Beobachtung abhangen, können nicht leicht oder mit Sicherheit erhalten werden.

Die beschriebenen Erscheinungen und die für sie aufgestellte Theorie sind für merkwürdig zu halten, erstens, wegen der anscheinenden Dunkelheit der Erklärung, welche so grofs war, dafs sie einen erfahrenen Physiker verleitete, die Erscheinungen einer neuen Polarität des Lichts zuzuschreiben; dann, wegen der unerwarteten Einfachheit der Relation zwischen den in dieser Untersuchung vorkommenden Zahlen, einer Relation, welche, wesentlich dazu beiträgt, das Verständnifs der aus ihnen abgeleiteten Resultate zu erleichtern; und endlich, wie ich vielleicht hinzusetzen darf, wegen der Vollständigkeit, mit welcher die Undulationstheorie die Erscheinungen erklärt.

Königl. Sternwarte, Greenwich, 30 Mai 1840.

Zahlenwerthe der Ordinaten der Curven, Fig 2. *b*, 3. *b*, 4. *b*, 5. *b*, Taf. II, welche ein Zwölftel des Aggregats der Werthe von

$$2 - G(s).\cos\varphi(s) + G(s).\cos\{\varphi(s) - R\}$$

für zwölf Werthe von R vorstellen, und auch die Curven Fig. 2. *c*, 3. *c*, 4. *c*, 5. *c*, welche ein Vierundzwanzigstel des Aggregats der Werthe für Vierundzwanzig Werthe von R vorstellen, und zwar für Werthe von s, die bei jedem Schritt um 0,1 wachsen.

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von R.	$\frac{1}{24}$ für 14 Werthe von R.	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von R.	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von R.	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von R.	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von R.	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von R.	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von R.
2,139	2,077	1,987	2,109	2,018	2,207	2,046	1,891
2,123	2,071	1,996	2,115	2,016	2,293	2,057	1,785
2,108	2,069	2,020	2,073	2,006	2,346	2,057	1,680
2,069	2,050	2,013	1,994	1,997	2,381	2,042	1,582
2,039	2,038	2,066	1,914	2,014	2,384	2,022	1,502
2,010	2,023	2,054	1,853	2,048	2,352	2,002	1,448
1,982	2,004	2,024	1,850	2,081	2,282	1,983	1,425
1,954	1,983	1,974	1,906	2,095	2,174	1,971	1,433
1,922	1,961	1,936	2,020	2,075	2,031	1,968	1,475
1,886	1,949	1,948	2,179	2,047	1,878	1,987	1,554
1,845	1,935	2,026	2,362	2,000	1,723	2,028	1,666

Digitized by Google

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*
1,802	1,920	2,142	2,514	1,957	1,583	2,095	1,804
1,760	1,907	2,231	2,599	1,926	1,471	2,175	1,956
1,721	1,896	2,234	2,580	1,913	1,393	2,264	2,110
1,691	1,891	2,127	2,452	1,921	1,356	2,347	2,251
1,671	1,892	1,944	2,245	1,984	1,369	2,421	2,369
1,664	1,898	1,761	2,013	2,083	1,434	2,488	2,462
1,671	1,906	1,652	1,808	2,227	1,549	2,519	2,512
1,691	1,915	1,676	1,672	2,396	1,706	2,530	2,530
1,722	1,922	1,838	1,619	2,571	1,890	2,505	2,512
1,760	1,934	2,104	1,637	2,695	2,071	2,470	2,462
1,802	1,936	2,411	1,699	2,766	2,239	2,317	2,369
1,846	1,942	2,698	1,776	2,754	2,371	2,155	2,251
1,886	1,948	2,886	1,831	2,657	2,455	1,956	2,110
1,922	1,952	2,966	1,858	2,484	2,484	1,737	1,956
1,954	1,954	2,926	1,851	2,253	2,455	1,513	1,804
1,982	1,952	2,777	1,816	1,987	2,371	1,303	1,666
2,010	1,948	2,546	1,766	1,711	2,239	1,121	1,554
2,039	1,942	2,264	1,717	1,447	2,071	0,983	1,475
2,069	1,936	1,964	1,682	1,210	1,890	0,894	1,433
2,107	1,934	1,669	1,669	1,016	1,706	0,866	1,425
2,123	1,922	1,400	1,682	0,872	1,549	0,894	1,447
2,139	1,915	1,170	1,717	0,784	1,434	0,983	1,502
2,142	1,906	0,987	1,766	0,755	1,369	1,121	1,582
2,131	1,898	0,855	1,816	0,784	1,356	1,303	1,680
2,112	1,892	0,776	1,851	0,872	1,393	1,513	1,785
2,091	1,891	0,749	1,858	1,016	1,471	1,737	1,891
2,071	1,896	0,776	1,831	1,210	1,583	1,956	1,992
2,053	1,906	0,855	1,776	1,447	1,723	2,155	2,093
2,038	1,920	0,987	1,699	1,711	1,878		
2,024	1,935	1,170	1,637	1,987	2,034		
2,012	1,949	1,400	1,619	2,253	2,174		
2,007	1,964	2,669	1,672	2,484	2,282		
2,013	1,983	2,964	1,809	2,657	2,352		
2,025	2,004	2,265	2,013	2,754	2,384		
2,036	2,023	2,546	2,245	2,766	2,381		
2,038	2,038	2,777	2,452	2,695	2,346		
2,031	3,050	2,926	2,580	2,571	2,293		
2,031	2,069	2,966	2,599	2,396	2,207		
2,018	2,071	2,886	2,514	2,227	2,127		

Digitized by Google

Für Fig. 2.		Für Fig. 3.		Für Fig. 4.		Für Fig. 5.	
$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*	$\frac{1}{12}$ für 12 Werthe von *R.*	$\frac{1}{24}$ für 24 Werthe von *R.*
		2,697	2,362				
		2,411	2,182				
		2,104	2,020				
		1,838	1,906				
		1,676	1,850				
		1,652	1,853				
		1,761	1,913				
		1,944	1,994				
		2,127	2,073				
		2,233	2,115				
		2,231	2,109				
		2,142	2,072				

V. *Ueber einige, die elektrischen Entladungen begleitende mechanische Phänomene;*

von Hrn. Abria,

Professor der Physik zu Bordeaux [1]).

I. Die Vereinigung der beiden Elektricitäten ist im Allgemeinen, wie man längst beobachtet hat, von desto ausgezeichneteren mechanischen Effecten begleitet, als die Spannung und die Menge beider Flüssigkeiten beträchtlicher sind. Wenn die Entladung einer Leidner Flasche oder einer Batterie zwischen zwei in zweckmäfsigem Abstande gehaltenen Spitzen oder Kugeln vor sich geht, bewirkt sie in dazwischen gestellten Substanzen eine Verschiebung oder Ausdehnung der Theilchen; diese erleiden manchmal eine blofse Veränderung in ihren relativen Lagen, manchmal entfernen sie sich in verschiedenen Richtungen, und manchmal werden sie von dem elektrischen Strom fortgeführt. Allein aufserdem zeigen

1) Aus den *Ann. de chim. et de phys. T. LXXIV p.* 186.

Digitized by Google

sich, wenigstens wenn die Vereinigung in einer elastischen Flüssigkeit vor sich geht, andere Erscheinungen, die meines Wissens noch nicht beobachtet wurden, und daher in dieser Arbeit studirt werden sollen.

Aus den folgenden Versuchen geht hervor, dafs leichte, in die Nähe des elektrischen Funkens gebrachte Körper, durch den Einfluſs dieses, von gewissen Punkten fortgerissen, an andern dagegen angehäuft werden, und so regelmäfsige Linien bilden. Dieser Effect scheint herzurühren von Schwingungsbewegungen, die in der Gasmasse von dem Durchgang der Elektricität erregt werden, und im Allgemeinen findet er statt, wenn in einem Theil einer elastischen Flüssigkeit eine sehr rasche Bewegung hervorgebracht wird.

II. Um dieſs nachzuweisen, stelle man den allgemeinen Auslader so auf, dafs man zwischen den beiden in eine Horizontallinie gebrachten Spitzen die Entladung einer, bis zu einem bestimmten Grad elektrisirten, Leidner Flasche oder Batterie überschlagen lassen kann. Darunter und in einigem Abstand von der Verbindungslinie der Punkte stelle man eine Metall- oder Glasplatte, auf welche man so gleichförmig wie möglich mittelst eines sehr engen Siebes ein feines Pulver, wie gepülverte Kreide, ausgebreitet hat. Nach einigen Entladungen findet man dieses zu regelmäfsigen Linien angeordnet, deren Schärfe mit der Zahl der Funken zunimmt. Man unterscheidet sie sehr bald, sobald man nicht zu viel Pulver aufgetragen hat.

Stehn z. B. die Spitzen 15 Millm. von einander und 30 Millm. von der Platte, und wendet man eine bis zur Sättigung geladene Flasche an, so zeigt der Staub in der der Projection des Funkens entsprechenden Gegend nichts Besonderes, ringsum diese Projection erblickt man aber äufserst zarte Linien, ziemlich nahe aneinander; weiterhin sind sie schärfer; ihre Zwischenräume wachsen bis zu einem gewissen Abstande; allein darauf nehmen sie

Digitized by Google

etwas ab, bis die Linien zu erscheinen aufhören. Sie erstrecken sich hauptsächlich in der Richtung senkrecht auf der Verbindungslinie der Spitzen, und scheinen auf den ersten Blick zu Ellipsen zu gehören, deren kleine Axe mit der Projection dieser selben Linie zusammenfällt; untersucht man sie aber genauer, so erkennt man, dafs sie verwickelter sind. Man kann sie, sey es mit blofsem Auge oder mit einer Lupe, nur auf eine kleine Strecke verfolgen; auf dieser Strecke sind sie zusammenhängend und schwach wellenförmig; darüber hinaus werden sie gekreuzt von andern Linien von fast derselben Länge, derselben Gestalt und demselben Ansehen. Eine Idee von ihnen bekommt man durch Fig. 20 Taf. V Bd. LII, welche die Erscheinung vorstellt, wie man sie unter den vorhin angezeigten Umständen beobachtet. Der gröfste Zwischenraum der Linien beträgt etwa 1 Millm., und sie sind noch sichtbar bei 15 Ctm. Abstand vom Funken.

III. Wenn man, alle übrigen Umstände gleich lassend, die mit dem Pulver bestreute Platte vom Funken entfernt, so erscheint das Phänomen noch genau mit demselben Ansehen; nur liegen die Linien dichter, erstrekken sich weniger weit, und erfordern eine gröfsere Zahl von Entladungen, um mit derselben Schärfe zu erscheinen. Endlich, bei einem gewissen Abstande von den Spitzen, zeigen sie sich nicht mehr; diefs geschieht im vorhergehenden Fall z. B., wenn die Spitzen 8 Centm. von der Platte abstehen.

Nähert man dagegen das Pulver den Spitzen, so liegen die Linien weiter auseinander und erstrecken sich auch weiter. Ueberdiefs, wenn dieses Nähern sehr allmälig geschieht, so hebt sich der Staub in einer gewissen Erstrekkung ringsum die Projection A des Intervalls der Spitzen, er bleibt oder häuft sich an diesem Ort. Bei einem geringeren Abstande verschwindet er in A und in der Umgegend. In allen Fällen beobachtet man die Linien auf dem mit Staub bedeckt bleibenden Stück der Platte.

Digitized by Google

IV. Diese Fortführung und Anhäufung des Pulvers rühren her von einem Stofs, welchen die Luft während der Explosion erleidet, und von einem darauf folgenden Rückprall, wenn die Luft aus den umgebenden Punkten herbeiströmt, um das im ersten Augenblick gebildete partielle Vacuum auszufüllen, entweder durch die gezwungene Verschiebung der Lufttheilchen oder durch die Temperatur-Erhöhung, welche sie erleiden. Wenigstens läfst sich eine ganz ähnliche Erscheinung durch folgenden Versuch hervorbringen. Man nehme eine an beiden Enden offene Röhre von 10 Centm. Länge und 10 Millm. Durchmesser; wenn man an einem Ende saugt, während man das andere in geringer Höhe über eine mit Staub bedeckte Platte hält, so steigt dieser, wenn das Saugen rasch geschieht, auf einer gröfseren Strecke als die, welche der Röhre entspricht; bei geringerem Saugen sammelt sich der Staub in Haufen; und bei noch geringerem bleibt er wie er war in dem der Röhrenaxe entsprechenden Theil, und steigt nur auf dem ringförmigen Raum, welcher dieselbe umgiebt. Bläst man, statt zu saugen, so wird der Staub gewöhnlich überall fortgenommen.

V. Bei gleichbleibender elektrischer Entladung kann man die beiden Spitzen näher oder ferner von einander bringen. Die folgweisen Zwischenräume der Linien und der Abstand, bei welchem sie sichtbar sind, verändern sich in demselben Sinn wie der der Spitzen. Für dieselbe, bis zur Sättigung geladene Flasche fand ich, dafs die Linien bei 40 Millm. Abstand zu verschwinden aufhören, wenn der Zwischenraum der Spitzen 5 Millm. beträgt. Sie sind noch bei 8 Centm. sichtbar, wenn dieser Zwischenraum 30 Millm. beträgt.

Menge und Spannung der Elektricität wirken auch ein, und in gleichem Sinn wie die Länge des Funkens. So kann man mit einer stark geladenen Leidner Flasche die vorhin angegebenen Erscheinungen erhalten; allein die

Digitized by Google

die Linien liegen dann dichter. Noch mehr weichen sie aus, wenn man statt der Flasche eine Batterie anwendet.

Man kann sich selbst begnügen, die eine Spitze mit dem Innern und die andere mit dem Aeufsern der Flasche zu verbinden. Ladet man nun diese, so schlägt zwischen den beiden, in beträchtlichem Abstande gehaltenen Spitzen der Funke über, sobald die Spannung der inneren Elektricität im Stande ist den Widerstand der dazwischenliegenden Luft zu überwinden. Wenn der Staub den Spitzen sehr nahe ist, sind die Linien sehr fein, aber sehr regelmäfsig, und erstrecken sich, in senkrechter Richtung gegen die Bahn des Funkens, zuweilen bis in grofse Entfernung. Uebrigens scheinen sie, auf einem grofsen Theil ihrer Erstreckung, nicht zusammenhängend, und sie kreuzen sich noch gegenseitig, wie oben angegeben. In diesem Fall kann der Staub unter der positiven Spitze fortgerissen werden; allein diefs rührt davon her, dafs diese einen Ueberschufs freier Elektricität besitzt und als elektrisirter Körper wirkt.

Wenn man die Spitzen durch Kugeln ersetzt, sonst alle Umstände unverändert läfst, erstreckt sich die Wirkung weiter; sie bietet immer dieselben Eigenthümlichkeiten dar. Ueberhaupt vermehren sich mit der durch den Uebergang der Elektricität erschütterten Luftmasse sowohl die folgweisen Zwischenräume der Linien als ihre Abstände vom Funken.

VI. Statt dem Funken eine der bepuderten Platte parallele Richtung zu geben, kann man ihn auch winkelrecht gegen diese machen, wenn man die beiden Spitzen so stellt, dafs ihre Verbindungslinie senkrecht ist, und das Pulver auf eine Glas- oder Metallplatte streut, die in ihrer Mitte ein gehöriges Loch hat. Die Spitzen können sich beide oberhalb der Platte befinden, oder die eine darüber und die andere darunter. Der Staub wird dann in einem mehr oder weniger grofsen kreisrunden

Digitized by Google

Raum fortgenommen, und die Linien erscheinen noch jenseits desselben. Abgesehen von kleinen Undulationen, die man immer bemerkt und die nicht constant sind, scheinen sie zu Kreisbogen zu gehören, deren Mittelpunkt mit der Projection des Funkens coïncidirt; allein immer bemerkt man, dafs sie sich kreuzen, und dichter liegen in dem Maafse als sie sich mehr von ihrem gemeinschaftlichen Mittelpunkt entfernen.

VII. Aus welchem Stoff auch die bepuderte Platte bestehe, so stellt sich doch die Erscheinung ein, und auf gleiche Weise. Man kann das Pulver auf Holz streuen, auf Marmor, ausgetrocknete Glasplatten (um die Adhärenz zu verhindern), auf Metallplatten, auf Pappe u. s. w., alles ist gleich, es zeigt sich in den Linien keine merkliche Verschiedenheit. Nur mufs man, wohl verstanden, dafür sorgen, dafs in allen diesen Fällen die elektrische Entladung auf dieselbe Weise vor sich gehe. Wenn z. B. die Spitzen oder Kugeln weit auseinander und dagegen der Platte nahe stehen, so kann es geschehen, wenn diese von Metall ist, dafs ein Theil der Elektricität über deren Oberfläche geht; das verändert dann offenbar die Bedingungen des Versuchs, und in Folge defs wird das Pulver fortgeführt oder zerstreut.

Defsungeachtet mufs die Platte, wenn ihre Natur nicht auf die Erscheinungen einwirken soll, nicht zu biegsam seyn und einen gewissen Widerstand leisten, damit die Linien sich bilden. Streut man z. B. das Pulver auf Strohpapier (*Papier végétal*), welches über einen Holzrahmen gespannt ist, so zeigen sich die Linien auf dem Theil des Papiers, der auf dem Holze ruht, und nicht auf dem, der, in der Mitte des Rahmens, auf beiden Seiten die Luft berührt. Eben so erscheinen sie auf straff ausgespannter Seide nur sehr verworren, und, ohne diese Spannung, gar nicht.

VIII. Der Versuch gelingt gleich gut mit Pulvern von verschiedener Natur und Dichtigkeit, wie von Mag-

Digitized by Google

nesia, Lycopodium, Kreide, Gyps, Schwerspath, Kohle, sehr feinem Eisenfeilicht u. s. w. Nur die Anzahl der erforderlichen Entladungen, damit die Linien scharf erscheinen, ist desto gröfser, je dichter das Pulver ist. Die Erscheinungen sind übrigens genau dieselben. Defsungeachtet, wenn es auch, zur Vermeidung von Zeitverlusten, vortheilhaft ist, dafs das Pulver fein und von geringer Dichtigkeit sey, so darf es doch dieses nicht zu sehr seyn, weil es sonst den geringsten Lufterschütterungen nachgiebt. Ich gebe der Kreide oder dem Schwerspath, zweckmäfsig gepülvert, den Vorzug.

IX. Diese Erscheinungen zeigen sich auch, und mit demselben Aussehen, in verdünnter Luft; allein der Zwischenraum der Linien wächst in dem Maafse als die Elasticität des Gases abnimmt. Ich habe diese Versuche zu verschiedenen Malen und in verschiedener Weise wiederholt, sowohl mit einer Glocke mit zwei horizontalen, in Lederbüchsen beweglichen Metallstäbchen, unterhalb welcher in einem gewissen Abstande die bepuderte Metall- oder Glasplatte befindlich war, als auch mit einer Glocke, die nur ein einziges senkrechtes Stäbchen hatte. Man stellt das Stäbchen oberhalb und etwas entfernt von dem oberen Ende der Zugröhre (*conduct*) der Luftpumpe, streut das Pulver auf den Teller dieser, nachdem er wohl getrocknet worden, und verbindet das Stäbchen mit dem Innern der elektrisirten Flasche, deren Aeufsercs die Zugröhre der Luftpumpe berührt; dann bilden sich die Linien. Bei Anwendung von Kreide erscheinen sie nicht, sobald der Luftdruck unter 5 oder 6 Millm. ist; allein bei Magnesia, bekanntlich einem sehr leichten Pulver, erscheinen sie noch unter einem Druck von 2 Millim.

Eben so gelingen die Versuche in Wasserstoff und Kohlensäure; doch bedarf es, zum Auftreten der Erscheinung, in dem ersten Gase einer gröfseren Zahl von Entladungen als in dem letzteren. Bei gleicher Elasticität dieser Gase sind auch die Zwischenräume der Linien

Digitized by Google

nahezu dieselben, wenigstens sind die Unterschiede sehr gering.

X. Die Resultate der vorhergehenden Paragraphen beweisen, dafs das umgebende Gas einen Einfluſs auf diese Erscheinungen ausübt; allein sie lassen nicht entscheiden, ob die Elektricität specifisch oder bloſs als mechanische Kraft wirke.

Wenn Letzteres der Fall ist, so muſs man dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wenn man in der Luft eine ähnliche plötzliche Bewegung hervorruft, wie sie der Durchgang der Elektricität veranlafst. Wenn man nun auf einer bepulverten Marmorplatte mittelst Seifenwasser halbkugelförmige Blasen eines verpuffenden Gemenges von Sauerstoff und Wasserstoff hervorbringt, so wird, bei Anzündung der Blasen, das Pulver fortgeschleudert, auf einem mehr oder weniger groſsen Raum, je nach dem Volum des angewandten Gases, und darüber hinaus sieht man Linien erscheinen, welche eben so aussehen wie die durch elektrische Entladungen hervorgerufenen. Diese Linien haben eine desto gröſsere Erstreckung und liegen desto weiter, als das Volum der Blasen beträchtlicher ist; ihre Zwischenräume verringern sich auch ein wenig in dem Maafse als sie entfernter vom Ort der Explosion sind. Giebt man den Blasen einen Durchmesser von 25 Millm., so sind die Linien noch 25 Centm. von denselben sichtbar.

Sie bilden sich auch noch, zwar weniger breit und weniger deutlich, wenn man die Luft-Erschütterung durch kleine Mengen von Knallquecksilber hervorbringt, was mittelst der im Handel vorkommenden *Knallerbsen* geschehen kann; allein sie sind, obwohl sehr sichtbar, doch weniger regelmäfsig und weniger auseinanderliegend, wie wenn man Blasen von Knallgas anwendet.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs in den obigen Versuchen die Bildung der Linien einer durch den Uebergang der Elektricität hervorgerufenen Bewegung der Luft

Digitized by Google

und keineswegs einer specifischen Wirkung dieses Agens zugeschrieben werden mufs.

XI. Wahrscheinlich werden die Theilchen der von der Elektricität durchlaufenen Gasmasse in sehr rasche Schwingungsbewegungen versetzt, und die Wellen, welche aus deren Fortpflanzung in den umgebenden Raum erfolgen, müssen mit einander interferiren, und, auf der mit Pulver bestreuten Platte, Knotenlinien in deren Vereinigungspunkten hervorrufen. Um sich zu versichern, ob dieser Ursache die Bildung der Linien zuzuschreiben sey, müfste man die Geschwindigkeit der Luft an jedem Punkt der Platte berechnen können, und zu dem Ende kennen: die Gestalt der Fläche, welche die von der Elektricität erschütterte Luftportion begränzt, die Geschwindigkeit der Theilchen in jedem Punkt dieser Fläche, und das Gesetz, nach welchem sie sich in verschiedenen Richtungen fortpflanzt. Man kann dieses Phänomen keiner strengen Analyse unterwerfen; allein die Beobachtung zeigt, dafs der Sinn der Fortpflanzng der Bewegung und des Widerstands der Platte einen grofsen Einflufs ausüben, und dafs die detaillirte Erklärung des Phänomens ziemlich complicirt seyn mufs.

XII. Wenn das Pulver hinlänglich entfernt vom Funken ist, so erscheinen die Linien nicht unter der Mitte des Zwischenraums der Spitzen, sondern nur weiterhin. Diefs scheint anzuzeigen, dafs die Geschwindigkeit der Gastheilchen in A (Fig. 20 Taf. V Bd. LII) nach OA gerichtet ist, und in den anderen Punkten A' nach einer Geraden wie OA'. In dieser Hypothese mufs die Geschwindigkeit in B parallel der Ebene zerlegt werden, damit sie das Pulver bewegen könne; und wenn man annimmt, dafs diese im umgekehrten Verhältnifs des Abstandes vom Erschütterungsmittelpunkt abnimmt, so ist leicht zu schliefsen, dafs die Horizontalcomponente am gröfsten ist für die Punkte einer selben Ebene auf den Richtungen OA', ..., welche einen Winkel von 45° mit

Digitized by Google

der Verticale bilden. In dem dieser Richtung entsprechenden Theil zeigen auch die Linien die gröfste Schärfe, wenigstens in einem grofsen Abstande vom Funken.

Vereinigt man einen Punkt B der Ebene mit der Mitte O des Zwischenraums und der Spitzen, so ist natürlich zu glauben, dafs die auf der Linie OP liegenden Bewegungsmittelpunkte den gröfsten Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Luft in B parallel der Ebene ausüben; allein es ist unzweifelhaft, dafs die übrigen Portionen der erschütterten Fläche ebenfalls eine Wirkung ausüben und diese sich seitwärts fortpflanzen kann. Fände das Letztere nicht statt, so müfsten die Linien, wenn man zwischen dem Pulver und den Spitzen einen Schirm einschaltet, sich hinter dem Schirm, in der vom Zwischenraum der Spitzen unwahrnehmbaren Gegend, nicht bilden; allein diefs widerspricht der Beobachtung. Der Schirm kann vertical oder horizontal seyn, und doch findet man in beiden Fällen, dafs das Pulver sich regelmäfsig anordnet an Punkten, wo es keine Bewegung annehmen könnte, wenn die Wirkung sich nicht seitwärts fortpflanzte. Wenn z. B. die Spitzen 15 Millm. von einander und 20 Millm. von der Ebene abstehen, und man stellt, 14 Millim. von dieser und horizontal, eine Glastafel von 61 Millm. Breite und 10 Ctm. Länge auf, so sieht man auf den Rändern der Verticalprojection der Tafel die Linien entstehen. Für etwas kleinere Dimensionen als diese fand ich, dafs sie sich unter die Platte erstreckten.

XIII. Eben so gewifs ist, dafs der Widerstand der Platte einen grofsen Einfluſs ausübt. Wie ich schon in VII. bemerkt, bilden sich die Linien nicht auf sehr biegsamen Flächen, was vielleicht davon herrührt, dafs die auf die Fläche normale Componente nothwendig zerstört seyn mufs, damit Linien entstehen können. Man begreift, dafs wenn diese Componente ihre Wirkung ausübt, in der Membran eine Biegungsbewegung erfolgen

Digitized by Google

könne, welche den Staub verhindert so liegen zu bleiben, wie es bei einer widerstehenden Fläche geschieht.

Der Einfluſs der Reflexion, welche an der Oberfläche der die Gastheilchen begegnenden Körper vor sich geht, läſst sich auch erweisen, wenn man auf die Platte Körper von cylindrischer oder kubischer Form legt. Dicht bei ihrer Oberfläche wird die Anordnung abgeändert; bei cylindrischen Körpern z. B. vertheilt sich das Pulver in Strahlen, die von der Axe des Cylinders zu divergiren scheinen. Eine ähnliche Anordnung bemerkt man, wenn die Wirkung sich unterhalb der Schirme fortpflanzt, dicht bei den Scheiben, die zu ihrer Unterstützung dienen.

Die den Theilchen eingeprägte Bewegung ist so energisch, daſs sie von der nahe beim Funken befindlichen Luftportion auf eine andere übergehen kann, die von der ersten durch einen starren Körper von sehr geringer Dicke getrennt ist. Bringt man zwischen die Spitzen und das Pulver z. B. ein Blatt Strohpapier, das auf einem Holzrahmen befestigt ist, so bilden sich die Linien, die nicht auf dem Papier entstehen können, es sey denn sehr dicht am Rahmen, sehr gut darunter, selbst wenn man Kreide oder Schwerspath anwendet. Uebrigens habe ich mich durch Versuche, die, glaube ich, keinen Zweifel hinterlassen können, versichert, daſs die Bewegung durch Vermittlung des Papiers durchgelassen ist. Ich stellte auf das Pulver eine umgestürzte Untertasse (*soucoupe en grès*), und überzeugte mich zunächst, daſs, wenn man über ihrem Boden und selbst dicht bei demselben Funken überschlagen läſst, sich unter der Tasse keine Linien bilden. Macht man dagegen in dem Boden eine rechteckige Oeffnung von 15 bis 20 Millimeter Seite und stellt die Tasse auf ähnliche Weise, so sieht man die Linien entstehen. Bedeckt man diese mit einem Blatt Strohpapier, festgeklebt an den Rändern mit weichem Wachs, damit die Oeffnung wohl verschlossen sey, so

Digitized by Google

bewirken die Funken, die man darüber, in 15 bis 20 Millm. Abstand, überschlagen läfst, sehr leicht die Bildung von Linien unter der Tasse. Dagegen zeigen sie sich nicht, wenn man die Oeffnung auf gleiche Weise durch eine Platte von Metall, Glas oder dicker Pappe, von gleichen Dimensionen mit dem Blatt Papier, verschliefst. Wenn die Platte bedeutend über die Ränder der Oeffnung hinaus geht, ist es unnöthig sie festzukleben; sind diese Ränder aber auf eine etwas beträchtliche Strecke entblöfst, so können die Linien sich bilden; doch mufs diese Strecke eine sehr beträchtliche Gröfse haben.

Der Versuch gelingt auch mit mehren solchen aufeinandergelegten Blättern, mit mehren Blättern Briefspapier, gewöhnlichem Papier, sobald es nicht zu dick ist. Eben so bilden sich die Linien noch, wenn man Magnesia anwendet, getrennt vom Funken durch ein oder zwei sehr dünne, auf die Ränder geklebte Zinnblätter. Funfzehn Blätter Strohpapier, eben so auf einander gebracht, hemmen die Wirkung nicht, wenn man sich der Magnesia bedient, und ich bin überzeugt, dafs die Linien noch bei der doppelten Anzahl sichtbar seyn würden. Es ist unnöthig hinzuzufügen, dafs die zwischen den Funken und die leichten Körper gebrachten Substanzen nicht von der Entladung durchbohrt werden.

XIV. Uebrigens ist leicht einzusehen, dafs es einer Oeffnung von beträchtlicher Gröfse bedarf, damit sich, wenn es keine anderen Communicationswege giebt, die Wirkung durch sie fortpflanzen könne. Es reicht hin, wie bei den vorhergehenden Versuchen, eine Untertasse oder einen gewöhnlichen Tassenkopf zu nehmen und die Oeffnung allmälig zu vergröfsern, oder auch das Pulver mit einem Metalldiaphragma, das Oeffnungen von veränderbarer Gröfse hat, zu bedecken, z. B. mit einem solchen, wie man es zu optischen Versuchen anwendet. Wenn die Oeffnung klein ist, bemerkt man nichts Absonderliches; ist sie gröfser, so wird die Platte auf ei-

Digitized by Google

nem mehr oder weniger ausgedehnten, der Oeffnung entsprechenden Raum fortgerissen oder häuft sich unter derselben an. Bei Zunahme des Durchmessers wächst der Theil, worauf der Staub fortgerissen wird, ebenfalls, aber bald zeigen sich Linien darum herum, und erstrecken sich desto weiter, je mehr man den Durchmesser vergröfsert. Wenn die Spitzen 15 Millm. von einander sind, die Oeffnung 15 Millm. vom Funken und 32 Millm. von der Ebene, finde ich keine Wirkung, sobald der Durchmesser der Oeffnung kleiner als 0,5 Millm. ist. Erst wenn dieser Durchmesser 2 Millm. beträgt, fangen die Linien zu erscheinen an, obgleich der Staub, wenn dessen wenig ist, fortgestofsen wird. Ist sie 8 Millm., so erstrecken sich die Linien über den ganzen Raum, der von dem 50 Millm. im Durchmesser haltenden Diaphragma bedeckt ist. Der Raum, wo sie erscheinen, ist gröfser als das Stück der Ebene, welches von dem Zwischenraum der Spitzen aus längs den Rändern der Oeffnung übersehen werden kann. Diefs beweist ebenfalls, dafs sich die Wirkung seitwärts von dieser erstreckt.

XV. Nimmt man an, dafs die Bewegungen, von welchen die aus Staub gebildeten Linien herrühren, von der Fläche ausgehen, welche die von der Elektricität erschütterte Luftmasse begränzt, so begreift man, dafs, wenn diese Luftmasse gröfser wird, die Dauer der Oscillationen der Lufttheilchen länger werden müsse. Dadurch erklärt sich, weshalb die Zwischenräume der Linien wachsen mit der Quantität und Tension der Elektricität, mit dem Abstande und der abgerundeten Gestalt der Körper, zwischen denen der Funke überspringt, und mit der Verdünnung der umgebenden Luft.

Derselbe Zwischenraum, der in der Nähe der Projection des Funkens sehr klein ist, wächst bis zu einer gewissen Entfernung und nimmt darauf ab; sein Werth ist am gröfsten für die Elemente der Ebene, welche gegen die dieselben mit dem Mittelpunkt des Zwischen-

Digitized by Google

raums der Spitzen verbindende Gerade um 45° geneigt sind. Man findet aufserdem, dafs er auch bei Linien von gleicher Richtung abnimmt mit der Entfernung von dem Funken; er scheint auch von der Natur des Gases abzuhängen, verändert sich aber nicht mit dem Druck. In der Hypothese einer Oscillationsbewegung und nach den allgemein angenommenen Ideen über die Fortpflanzung der Wellen in elastischen Flüssigkeiten scheint es, dafs dieser Zwischenraum sich mit der Natur des Gases und mit der Entfernung vom Funken verändern müfste; allein um sicher zu seyn, dafs dem so ist, müfste man das Phänomen streng berechnen können, mit Rücksicht auf die Abänderung, welche die durch den Uebergang der Elektricität in dem Gase hervorgerufene Bewegung an der Oberfläche der Platte erleidet.

VI. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der strahlenden Wärme;* *vom Baron F. v. Wrede.*

(Vorläufiger Bericht, aus den *Forhandlinger ved de skandinaviske Naturforskeres an det Möde, der holdtes i Kjöbenhavn fra* 3. *bis* 9. *Juli* 1840.)

Diese Untersuchung gründet sich darauf, dafs, wenn die Wärme und das Licht in den Sonnenstrahlen ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten besitzen, sie auch eine ungleiche Aberration zeigen müssen, folglich das Licht- und das Wärmebild der Sonne in einem Fernrohr einander nicht vollständig decken können, sondern, in einer der Ekliptik parallelen Richtung gegen einander verschoben seyn müssen. Eine Folge hievon ist, dafs die Temperatur an dem östlichen und westlichen Rande des Sonnenbildes nicht dieselbe seyn kann. Um

Digitized by Google

dieſs zu ermitteln brachte der Verf. an dem Ocular-Ende eines parallactisch aufgestellten zehnfüſsigen Fernrohrs folgende Vorrichtung an, welche er der physikalischen Section vorzeigte.

An dem einen Ende eines in das Fernrohr geschobenen Messingrohrs brachte er einen vierkantigen Messingkasten an, auf solche Weise, daſs dessen Mittellinie durch einen getheilten Kreis in einen gewissen, bestimmbaren Winkel gegen die durch die optische Axe des Fernrohrs gehende Ebene des Declinationskreises gestellt werden konnte. In diesen Kasten stellte er eine kleine Thermokette aus Wismuth- und Antimonstangen, deren Löthstellen eine gerade Linie bildeten, und auf solche Weise, daſs die Säule, in einer gegen ihre Länge winkelrechten Richtung, mittelst einer feinen Mikrometerschraube verschoben werden konnte. Parallel mit den Löthstellen der Säule und in einer, gegen die Axe des Fernrohrs winkelrechten Ebene, spannte er einen Spinnfaden auf, ungefähr um den Durchmesser des Sonnenbildes von der Säule entfernt, und winkelrecht gegen diesen Faden spannte er einen anderen aus, welcher die Säule ungefähr in der Mitte ihrer Länge schnitt. Der erstere Faden kann der *verticale*, der andere der *horizontale* genannt werden. An der Rückseite des Kastens ist ein terrestrisches Ocular befestigt, so gestellt, daſs das Fadenkreuz die Mitte seines Gesichtsfelds einnimmt.

Bei dem Versuch wurde der Apparat so ajustirt, daſs man zuvörderst den horizontalen Faden parallel der Ekliptik machte, dann die Säule auf die Ostseite der Axe des Fernrohrs stellte, und den verticalen Faden, an seinem Berührungspunkt mit dem horizontalen, mit dem westlichen Rande des Sonnenbildes in Berührung brachte. Zufolge der oben beschriebenen Vorrichtung muſste dann der östliche Rand des Sonnenbildes die durch die Löthstellen der Säule gehende Linie tangiren.

Digitized by Google

In dieser Stellung erhielt man nun den Apparat, mittelst einer an dem parallactischen Gestell angebrachten Schraube, ununterbrochen ungefähr fünf Minuten lang, beobachtete die Stellung des mit der Säule verbundenen Galvanometers [1]) und zeichnete sie für jede halbe Oscillationszeit auf. Das Mittel aus so erhaltenen 30 Galvanometer-Angaben lieferte dann ein Maafs für die Temperatur am Ostrande des Sonnenbildes. Nun wurde der Kasten um 180° gedreht und der Versuch auf dieselbe Weise fortgesetzt, während der Ostrand des Sonnenbildes auf das Fadenkreuz fiel, und folglich der Westrand die Säule berührte.

Dieser Versuch wurde hierauf mehrmals wiederholt, nachdem jedesmal die Säule, durch einmaliges Umdrehen der Mikrometerschraube, dem verticalen Faden um die Länge eines Schraubenganges genähert worden war. Ein jedes Paar solcher Beobachtungen konnte dann, unabhängig von den übrigen, die Frage entscheiden, ob Wärme und Licht eine gleiche oder verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen, und welches dieser Agentien die gröfsere oder geringere.

Zur Erlangung eines quantitativen Maafses des Unterschiedes beider Geschwindigkeiten mufsten alle Beobachtungen mit einander verglichen werden. Wenn man nämlich die am Ostrande und die am Westrande für sich gefundenen Temperaturen durch Interpolation in Function des Abstandes vom Sonnenbilde, gemessen in Umgängen der Mikrometerschraube, ausdrückte, so konnte man daraus herleiten, um wie viel mehr die Schraube auf der einen oder andern Seite fortgeschroben werden müfste, um in beiden Fällen dieselbe Temperatur-Angabe zu erhalten. Die Hälfte dieses Maafses müfste dann ergeben,

1) Es ist der schon im Bd. XXXXII S. 308 (Anmerk.) erwähnte, wobei noch zu bemerken, dafs die Ablenkungen bei diesem Instrumente mittelst eines Spiegels und eines Fernrohrs beobachtet werden. *P.*

Digitized by Google

um wie viel das Wärmebild gegen das Lichtbild verschoben liegt, und diese Gröfse, auf Winkel reducirt, müfste dann den Unterschied zwischen den Aberrationen des Lichts und der Wärme geben.

Eine derartige Untersuchung erfordert natürlich eine grofse Menge von Beobachtungen, um ein ganz zuverlässiges Resultat zu geben. Der Verf. beklagte, dafs er, ungeachtet der Apparat drei Wochen vor seiner Abreise von Stockholm aufgestellt worden, durch ungünstiges Wetter verhindert ward, mehr als zwei Beobachtungsreihen zu machen, von denen noch dazu nur die eine unter ganz günstigen Umständen geschah. Bei dieser Reihe wurden sechs Paar Beobachtungen mit verschiedenen Stellungen der Schraube gemacht, und bei allen diesen Beobachtungen zeigte sich die Temperatur am *Ostrande* des Sonnenbildes *höher* als am *Westrande*. Die Regelmäfsigkeit in den quantitativen Bestimmungen machte es schon durch diese eine Reihe höchst unwahrscheinlich, dafs die beobachteten Verschiedenheiten der Temperatur am östlichen und westlichen Sonnenrande von Beobachtungsfehlern herrührte. Bei der anderen Reihe, die ebenfalls aus sechs Paaren Beobachtungen bestand, und bei welcher das Fernrohr umgewandt worden, um die von ihm etwa herrührenden Beobachtungsfehler fortzuschaffen, waren auch, ohne Ausnahme, die Anzeigen am Ostrande der Sonne höher als am Westrande, obwohl die quantitativen Bestimmungen nicht ganz dieselbe Regelmäfsigkeit zeigten, wie in der ersten Reihe. Allein diese Regelmäfsigkeit war selbst dann nicht erwartet worden, theils weil der Himmel nicht frei von kleinen Wölkchen war, theils weil ein stärkerer Wind zuweilen eine Erschütterung des ganzen Apparats verursachte. Obwohl also bisher lange nicht die erforderliche Anzahl Beobachtungen gemacht werden konnte, um mit voller Sicherheit die Frage zu entscheiden, so hält es doch der Verfasser durch die bereits angestellten Versuche für höchst

Digitized by Google

wahrscheinlich, dafs die Wärme eine stärkere Aberration, und folglich eine geringere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als das Licht besitzt.

Das Mittelresultat aus diesen beiden Beobachtungsreihen giebt die Verschiebung des Wärmebildes der Sonne gegen deren Lichtbild zu 0,28 Schraubengänge. Da nun jeder Schraubengang $= \frac{1}{110}$ schwed. Decimalzoll und die Brennweite des Fernrohrs $= 101{,}5$ schwed. Decimalzoll, so würde folglich der Unterschied zwischen der Aberration der Wärme und des Lichts betragen:

$$= \frac{0{,}28}{119 . 101{,}5 . \sin 1'''} = 4''',78.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme würde sich folglich zu der des Lichts verhalten wie 20''',25 : 24''',03 oder nahe wie 4 : 5.

VI. *Ueber die Coulomb'sche Drehwage als Elektroskop;*

von F. Dellmann,
Gymnasial-Lehrer in Kreuznach.

Die Coulomb'sche Drehwage scheint zu elektrischen Versuchen weniger in Gebrauch zu seyn, als sie es meiner Ansicht nach verdient. Das wird zum Theil darin seinen Grund haben, dafs sie zu eigentlich elektrometrischen Versuchen für ein zu difficiles Instrument gehalten wird, zum Theil auch darin, dafs sie als Elektroskop zu wenig empfindlich ist.

Seit mehreren Jahren beschäftigt mit der Vereinfachung physikalischer und chemischer Apparate [1]), kam

1) Man findet sie beschrieben in dem Werkchen: „der kleine Physiker für Schule und Haus, Meurs in der Rheinischen Schulbuchhandlung," von dem das 1. Bändchen, die wägbaren Stoffe behandelnd, im vorigen Jahre erschien und das 2. bald folgen wird.

Digitized by Google

ich auch auf eine leichte Construction des genannten Instrumentes. Vielleicht ist es experimendirenden Physikern angenehm, wenn ich ihnen einige Bemerkungen über die Anfertigung des Apparates und über seinen Gebrauch mittheile.

A. Ueber die Anfertigung des Apparates.

A (Fig. 3 Taf. III) ist ein Glas von 8 bis 10″ Höhe und 4 bis 6″ Weite, oben mit weiter Oeffnung. Hausfrauen brauchen diese Art Gläser, um Obst einzumachen. Für unseren Zweck ist es besser von weifsem, als braunem Glase, weil das weifse Glas eine bessere Durchsicht gestattet. *B* ist ein Korkstück, mit dem das Glas oben verschlossen ist. *C* ist ein ziemlich steifer Draht, der oben zugespitzt und unten umgebogen ist; ersteres um ihn leicht durch den Kork stecken, letzteres, um einen Coconfaden anhängen zu können. *E* ist ein Coconfaden, an dem oben ein Aeuglein sich befindet, in welches man das Häkchen des Drahts bringt. Diefs Aeuglein erhält man am leichtesten auf folgende Weise. Man legt das Ende des Fadens auf die Spitze des Zeigefingers der linken Hand, biegt es herum zu einem Aeuglein, hält diefs mit der Spitze des Zeigefingers und Daumens fest, während man dicht daneben auf die Spitze desselben Zeigefingers, mit der rechten Hand, ein Tröpfchen einer Schellackauflösung in Alkohol (etwa indem man den Stöpsel des Fläschens, in welchem man diese Auflösung aufbewahrt, nach vorhergegangenem Rütteln oder Umbiegen, um den Stöpsel zu befeuchten, herausnimmt und mit dem unteren nassen Ende auf gedachte Fingerspitze dupft) und dann durch Schieben mit den beiden Fingerspitzen das Aeuglein in den Tropfen bringt, dabei aber dafür sorgt, dafs das Ende des Fadens mit dem Faden zusammenbleibt. Auf diese Weise klebt das Ende des Fadens durch den Schellack, indem der Alkohol

Digitized by Google

schnell verdampft, mit dem Faden zusammen und das Aeuglein ist fertig. Das Knöten des Aeugleins ist mühsam und mifslingt wegen der geringen Dicke des Fadens häufig. *D* ist entweder ein ganzer Schellackfaden, oder zum Theil diefs und zum Theil ein feines, leichtes Holzstäbchen. Letztere Zusammenfügung habe ich practischer gefunden. Sie ist leichter und bricht nicht so leicht, wie ein Schellackfaden von einigen Zoll Länge. Einen Schellackfaden (den man aber in der Alkohollampe machen mufs, um den Rufs zu vermeiden) zu ziehen, wird Keinem schwer fallen, und eben so wenig, den Schellackfaden mit dem Holzstäbchen zu verbinden. An das Ende des Lackfadens klebt man das Hollundermarkkügelchen *α*, welches man etwas dicker wie einen Stecknadelknopf macht. Das Kügelchen braucht mit einem scharfen Messer nicht sehr sorgfältig geschnitten zu seyn, wenn man es nach dem Schneiden zwischen den (übrigens recht reinen, besonders nicht mit Schellackauflösung verunreinigten) Fingern noch etwas schiebt und drückt, wodurch die Kanten und Ecken desselben sich fast ganz verlieren.

Nun befestigt man diesen Wagebalken an das andere Ende des Coconfadens, nachdem man gemessen hat, wie lang der Faden etwa seyn mufs, wenn beim Aufhängen der Wagebalken noch etwa einen Zoll vom Boden des Glases bleiben soll. Diefs Befestigen des Wagebalkens geschieht am leichtesten, wenn man das betreffende Ende des Fadens mehrmals um das Stäbchen oder den Schellackfaden dreht, dann mit dem Faden zusammenlegt zwischen die gedachten Fingerspitzen und verfährt wie oben beim Anfertigen des Aeugleins angegeben wurde. Darauf bringt man den Wagebalken in's Gleichgewicht, indem man von einer seiner Hälften allmälig etwas abbricht oder wegschneidet, oder eine seiner Hälften mit etwas Lack beschwert. Nun hängt man das Ganze in dem Glase auf und steckt den Draht *C* durch den

Digitized by Google

den Kork B, worauf man den Draht oben etwas umbiegt, um ihn besser drehen zu können. Das Glas läfst man bei x durchbohren, und befestigt dann in dem Loch die Stecknadel $\beta\gamma$ mit Lack, und zwar mit dem Knopfe γ nach aufsen, so dafs derselbe einige Linien von der äufseren Wand des Glases entfernt ist. Inwendig steckt man auf die Spitze der Nadel das Hollundermarkkügelchen β, so dafs aber die Spitze nicht aus dem Kügelchen hervorragt. Man schiebt nun so lange an dem Drahte C, bis die Kügelchen α und β in gleicher Höhe sich befinden. Darauf dreht man den Draht C um seine Axe ein oder ein Paar Mal, so dafs er vermöge seiner Elasticität das Kügelchen α dicht an β legt.

Hat man den Apparat so weit, so reicht er für viele Versuche schon hin. Um noch einige Versuche über Vertheilungs-Elektricität mit demselben anstellen zu können, ist seitwärts in den Kork B der Draht F gesteckt, an dem der Coconfaden G mit dem Hollundermarkkügelchen δ hängt.

B. Versuche mit diesem Apparate.

Sind die Kügelchen an dem Apparate recht klein, die Fäden möglichst dünn und ist der Wagebalken sehr leicht, so ist der Apparat den besseren Elektroskopen wenigstens an die Seite zu setzen. In manchen Fällen ist er leichter zu handhaben. Fast die ganze Lehre von der Reibungs-Elektricität läfst sich an die Erscheinungen knüpfen, welche man bei etwas trocknem Wetter mit demselben hervorbringen kann. Dieſs im Einzelnen zu zeigen ist überflüssig. Jeder, welcher mit der Elektricitätslehre bekannt ist, wird sich die Manipulation desselben bald angeeignet haben und auch die complicirten Erscheinungen zu deuten wissen. Deshalb wird das Folgende genügen.

Die Verschiedenheit der beiden Elektricitäten, ob ein Körper Leiter oder Nichtleiter sey, der Einfluſs der Be-

Digitized by Google

schaffenheit der Oberfläche der Körper auf ihren elektrischen Zustand, so wie die Grund-Erscheinungen der Vertheilungs-Elektricität etc., Alles dieſs läſst sich sehr leicht zeigen. In einer Stunde läſst sich, wenn man die nöthigen Vorbereitungen getroffen hat, leicht die elektrische Reihenfolge von 12 bis 16 Körpern bestimmen.

Das durch Elektricität abgestoſsene und nach einigen Schwankungen (das Schwanken desselben dauert nie lange) zur Ruhe gekommene Kügelchen α bleibt nicht unbeweglich stehen, sondern nähert sich langsam, bei trocknem Wetter langsamer, bei nassem viel schneller, dem Kügelchen β. Man hat nun an der Zeit, in welcher sich das Kügelchen α durch einen gewissen Bogen bewegt, ein sehr empfindliches Maaſs für den Feuchtigkeitszustand der Luft. Um diesen Bogen messen zu können, umklebt man das Glas etwas tiefer oder höher, als der Wagebalken hängt, mit einem graduirten Streifen von Papier.

Nimmt einen, einige Linien dicken und mehre Zoll langen Draht, dessen Enden abgerundet sind und den man an einer isolirenden Handhabe halten kann, oder einen solchen Holzstab, der mit Metallpapier umklebt ist, bestreicht ihn mit der geriebenen Stelle einer Stange Lack und bringt dann den mittleren Theil desselben mit dem Knopf γ in Berührung, läſst das abgestoſsene Kügelchen zur Ruhe kommen, indem man während des Schwankens desselben den Stab ruhig auf den Knopf liegen läſst, und bringt nun eins der abgerundeten Enden des Stabs mit dem Knopf in Berührung, so wird das Kügelchen noch weiter abgestoſsen.

Läſst man das Kügelchen α nur um einige Grad (wenn es zu viel bekommen hat, so tupft man nur eben mit einem Finger auf den Knopf γ), etwa mit +E., abfahren, wartet, bis es zur Ruhe gekommen, hält dann eine stark geriebene Lackstange in die Nähe des Knopfs γ, so schlägt augenblicklich das Kügelchen α an und wird bald mit —E. wieder abgestoſsen, was man daran sieht, daſs es dem Kügelchen β sich wieder nähert, wenn

Digitized by Google

man mit der anderen Hand eine zweite geriebene Lackstange von aufsen so in seine Nähe bringt, dafs es sich zwischen dieser Lackstange und β befindet.

Hält man eine geriebene Lackstange in die Nähe von γ, läfst α zur Ruhe kommen und berührt nun mit einem in der Hand gehaltenen Draht von aufsen die Stecknadel, so schlägt α wieder an; wird aber wieder abgestofsen, wenn man vorher den Draht und dann die Lackstange wegnimmt, und zwar jetzt mit +E.

Durch Drehen des Korks B und Verschieben des Coconfadens G, der mit einem weiten Aeuglein auf dem Draht F hängt, so wie durch Verstecken dieses Drahts läfst sich das Kügelchen δ leicht in genaue Berührung mit dem Knopfe γ bringen. Ist diese Berührung hergestellt und man hält dann eine geriebene Lackstange unter den Knopf γ oder stellt sie darunter, so werden beide Kügelchen, α und δ, abgestofsen, und zwar α mit —, δ mit +E. Ersteres sieht man, wenn man eine andere geriebene Lackstange dem α so von aufsen nähert, dafs es sich zwischen derselben und β befindet; letzteres zeigt sich, wenn man die untergehaltene Lackstange nur etwas verrückt, indem das Kügelchen δ dann immer der Stange folgt, aber dabei γ flieht. Berührt man mit einem in der Hand gehaltenen Metalldraht die Stecknadel, während man die geriebene Lackstange unterhält, so schlägt α an, δ aber nicht. Nimmt man nun zuerst den Draht und dann die untergehaltene Lackstange weg, so werden beide Kügelchen wieder abgestofsen, und zwar mit +E.

Man sieht, dafs die letzteren Versuche eine neue Bestätigung der Biot'schen Theorie der Elektricitäts-Vertheilung auf einem isolirten Leiter sind. Zur Verificirung dieser Theorie bedarf es also keines Mohr'schen 4füfsigen Cylinders, sondern eine Stecknadel ist hinreichend.

Digitized by Google

VIII. *Ueber ein neues Eelektrometer; von J. C. Oersted.*

Dieſs Instrument, welches der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen vorgezeigt wurde, sieht man in Fig. 4 Taf. III in halber Gröſse abgebildet.

aa ist ein dünner ausgeglühter Messingdraht, der den Zeiger ausmacht; *bbb* ein Bügel von sehr dünnem Eisendraht, der einen äuſserst schwachen Magnetismus haben muſs, *ccccc* ist eine Messingröhre, welche sich in einem Bügel endet; *ee* ein Stift, um den das eine Ende eines Coconfadens gewunden ist; dieser Faden trägt den Zeiger.

dddd ist eine Glasröhre, worin die Messingröhre, die sich in einem Bügel endigt, mit Gummilack eingekittet ist. Man läſst den Lack nicht die ganze Länge der Röhre ausfüllen, damit der Weg über den Isolator hin um so viel länger werde.

gg ist ein Mikroskop mit senkrechtem Faden, das mittelst einer geeigneten Fassung an der Stange *ii* auf- und abgeschoben werden kann. Bei *h* ist ein Zapfen, um welchen *hi*, mithin auch das Mikroskop, gedreht werden kann; *ll* ist ein Zeiger, der während der Drehung des Mikroskops sich über einem durch *kk* angedeuteten getheilten Bogen hinwegschiebt.

Das Mikroskop, welches von einem andern Instrumente genommen wurde, ist mehr als nöthig zusammengesetzt. In den allermeisten Fällen ist es überflüssig; ja wer scharf sieht, kann es ganz entbehren. Zu eigentlichen Messungen habe ich es noch nicht benutzt.

Der Glascylinder, worin das Elektrometer aufgehängt ist, der hölzerne Deckel und der Fuſs mit den Stellschrauben erfordern keine Beschreibung.

Digitized by Google

Ich habe das Instrument so zeichnen lassen, wie es für den ersten Augenblick fertig dasteht. Es trägt aber noch viele Spuren des ersten Versuchs an sich, wo früher verschiedene andere Einrichtungen gemacht waren. Ein neues ist schon in Arbeit. Die grofse Brauchbarkeit des Instruments zu feinen Messungen hat mich aber bewogen, diese Zeichnung mitzutheilen, da ein Jeder leicht die erforderlichen Verbesserungen daran anbringen kann.

Um den Gebrauch des Instruments zu verdeutlichen, fügen wir aus der vom Hrn. Verf. mitgetheilten: »*Oversigt over det Kongl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger etc. i Aaret* 1840, noch Folgendes hinzu. (*P*).

Der Wagbalken hängt in einem Glascylinder, durch dessen Deckel ein Metallbogen geht, isolirt man diesem durch Gummilack und Glasröhre, und dessen Enden solchergestalt mit denen des Wagbalkens in Berührung kommen, dafs das eine die rechte und das andere die linke Seite berührt. Indem also der Metallbogen Elektricität empfängt, geht diese zugleich in den Wagbalken über und erzeugt eine Drehung. Wenn die magnetische Richtkraft (des Eisenbügels) so geringe ist, dafs sie kaum merkbar, zeigt diefs Elektrometer eine aufserordentliche Empfindlichkeit. Um sehr schwache elektrische Wirkungen zu entdecken, theilt man ihm zuerst etwas Elektricität mit, welche den Wagbalken um einige Grade dreht. Ein Körper, welcher dieselbe Art von Elektricität besitzt, bringt dann, wenn er genähert wird, eine sehr bedeutende Vergröfserung der Abweichung hervor. Die Elektricität, welche isolirte Zink- und Kupferplatten nach Berührung und Abhebung zeigen, wird auf diese Weise, ohne Hülfe eines Condensators, sehr wahrnehmbar.

Digitized by Google

IX. *Eine neue Vorrichtung zum Messen der Capillarität; von J. C. Oersted.*

Die experimentelle Untersuchung über die Haarröhrenwirkungen sind bisher in sehr enge Gränzen eingeschränkt gewesen, indem man sich fast ausschliefslich Röhren oder Platten von Glas bedienen mufste; und doch würde es sehr wichtig seyn, diese Wirkungen auch bei undurchsichtigen Körpern, namentlich Metallen, zu prüfen. Um diese Einschränkung zu entfernen, wurde der Apparat construirt, den Fig. 5*a* Taf. III in $\frac{1}{5}$ der wirklichen Gröfse darstellt.

aaaa, *bbbb*, *cccc* sind Glasröhren, welche mit einander in Gemeinschaft stehen. Das obere Ende von *aaaa* trägt einen kupfernen Ring, der nach oben hin dicker wird, und dessen breiter Rand plangeschliffen ist. Auf diesem passen mehre durchbohrte, unten plangeschliffene Platten wie *ll*. *LL* (Fig. 5*b*) stellt den Durchschnitt einer solchen in natürlicher Gröfse dar.

Wenn die Deckplatte von Metall ist, wie der Ring, kann die Dichtheit der Anschliefsung durch Quecksilber bewirkt werden, in anderen Fällen durch Fett.

bbbb ist die Vergleichungsröhre, worin die Höhe der Flüssigkeitssäule die Gröfse der Haarröhrenwirkung in der gedeckten Röhre anzeigt.

cccc ist die Stempelröhre, worin ein oben und unten zugeschmolzener Glascylinder herabgedrückt oder emporgehoben werden kann, wodurch man auf den Stand der Flüssigkeit in den beiden andern Röhren wirkt.

gg ist ein senkrechter, in Millimeter eingetheilter Maafsstab, woran ein mit einem Nonius versehener Schieber *ee* auf- und abgehen kann.

Dieser Schieber trägt zwei in horizontaler Richtung

Digitized by Google

drehbare Arme *f*, *f'*. Der obere Rand von *f* und der untere von *f'* liegen in einer Linie.

Zum Anfange eines Experiments mit einer gegebenen Deckplatte, wird die Höhe des obersten Punktes, woselbst die Mündung einer Haarröhre ist, gemessen. Man dreht in dieser Absicht den Arm *f'* darüber hin, und sorgt dafür, dafs er an dem obersten Punkte anliegt. Nach der Messung wird er wieder seitwärts gedreht.

Die Dicke der Deckplatte wird mittelst des Sphärometers gemessen, um die Länge der durchgehenden Haarröhre genau zu bestimmen.

Die Weite der Haarröhren wird durch einen hineingepafsten Metalldraht, der nachher gemessen wird, bestimmt.

Die Höhe der von der Haarröhrenkraft getragenen Flüssigkeitssäule wird durch den Abstand zwischen der unteren Oeffnung der Haarröhre und der Oberfläche der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre *bbbb* gemessen.

f dient dazu, die Höhe der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre auf den Maafsstab zu übertragen.

hh ist ein senkrechter Stab, der durch einen Schieber *ii* mit Ring und Schraube die Röhre *cccc*, und somit den ganzen Glasapparat festhält.

kk ist eine Einrichtung mit einem Ringe, wodurch der als Stempel dienende Cylinder geht, und durch Reibung in jeder gegebenen Lage festgehalten wird.

Der Fufs mit drei Stellschrauben braucht wohl nicht beschrieben zu werden.

Wenn die Flüssigkeit in den Röhren *aaaa*, *bbbb* so weit emporgetrieben wird, dafs sie anfängt über die obere Oeffnung der Haarröhrenplatte hervorzutreten, kann man noch eine Zeit lang den Druck erhöhen, ehe die Flüssigkeit überläuft. Die Gröfse des Druckes, wobei der Ueberlauf anfängt, kann durch den Stand der Flüssigkeit in der Vergleichungsröhre bestimmt werden, und so erfährt man die herabdrückende Haarröhrenkraft.

Digitized by Google

Wenn diese Versuche mit Quecksilber angestellt werden, könnte die Deckscheibe leicht durch den Druck von unten abgehoben werden; man mufs daher einen Gegendruck anwenden. Die in Fig. 5 *c* dargestellte Einrichtung, welche zur Herabdrückung der Deckplatte darüber gehangen wird, hat mir gute Dienste geleistet. Es ist ein hölzerner Cylinder, unten mit einem bleiernen Ring belastet, an zwei entgegengesetzten Seiten der Länge nach durchschnitten, um die Beobachtung des Fallens der Flüssigkeit in der Röhre zu erlauben. Oben ist eine halbkugelförmige Vertiefung, die in der Mitte eine Oeffnung von ein Paar Linien Durchmesser hat.

Zusatz. Noch hat, heifst es in der im vorigen Aufsatz erwähnten »*Oversigt*,« der Verfasser nicht Gelegenheit gehabt, recht zahlreiche Versuche nach dieser Methode anzustellen, doch hat er eine hinlänglich grofse Anzahl mit Wasser und mit Quecksilber ausgeführt, und dabei Oeffnungen von ziemlich verschiedenem Durchmesser, so wie Deckplatten von verschiedenen Stoffen, namentlich Metallen und Glas angewandt. Gleiche Oeffnungen in Deckplatten von amalgamirtem Kupfer und von Glas hoben das Wasser zu gleicher Höhe. Quecksilber wurde von durchbohrten Deckplatten von amalgamirtem Kupfer ungefähr $\frac{3}{4}$ so hoch als Wasser gehoben, woraus folgt, dafs die Haarröhrchenkraft ein mehr als zehn Mal so grofses Gewicht von Quecksilber als von Wasser trägt. —

Digitized by Google

X. *Vervollkommnung des Brunner'schen Aspirators; von Dr. O. R. Abendroth in Dresden.*

Da bei dem von Brunner vorgeschlagenen Aspirator [1]) das öftere Aufbinden des Verbindungsrohres bei jedesmaliger Umdrehung, namentlich bei Arbeiten, welche einen langdauernden Luftstrom erfordern, bald lästig wird, zumal wenn der Kubikinhalt der Behälter nicht grofs ist, so habe ich versucht, durch eine Aenderung diesem Uebelstande abzuhelfen, und es ist mir so vollkommen gelungen, dafs ich nicht umhin kann, den Apparat, dessen Leistungen für die Folge mannigfache Anwendung finden dürften, zu beschreiben und zu empfehlen.

Auf Fig. 6 *a* Taf. III, welche zur leichteren Anschauung ohne Stativ gezeichnet ist, erkennt man die Axe sogleich in der, zwischen beide Behälter horizontal durchgehenden Röhre *a a*; ich bediente mich eines Pistolenlaufes, welchen ich in der Mitte mit Blei ausgofs und rund drehen liefs. An dem einen Ende dieser Axe befindet sich ein messingner Zapfen, welcher in die Fig. 6 *b* Taf. III besonders gezeichnete Zapfenmutter eingeschmirgelt ist und sich darin leicht luftdicht drehen läfst. Diese Zapfenmutter ist erst durch ein viereckiges Stück und dann durch ein rundes verlängert; über den viereckigen Theil pafst ein Sattel, welcher an das Stativ geschraubt wird, bei der Drehung des Apparates die Zapfenmutter festhält und mittelst der Spirale gegen den Zapfen drückt. An der runden Verlängerung werden die Röhren befestigt, durch welche der Luftstrom gesogen werden soll. An dem andern Ende der Axe befindet sich ein eisernes Zahnrad, welches nur die Drehung nach einer Richtung zuläfst, und bei kleinen Behältern zugleich zum Festhalten dienen kann.

1) S. Annal. Bd. XXXVIII S. 264.

Digitized by Google

Die Axe ist zunächst durch Stäbe oder Röhren *k k* mit den beiden Behältern verbunden; an den Verbindungsstellen *b b* aber ist sie an beiden Enden doppelt durchbohrt, indem von hieraus die Communication mit den Behältern durch enge, $\frac{1}{4}''$ weite Röhrchen *cc* stattfindet. In die Behälter führen in gleicher Entfernung von beiden Enden der Axe, möglichst nahe der Peripherie, zwei Röhren, auf jeder Seite, von denen eine, *dd*, mit dem Einströmungsende der Axe, die andere, *ee*, mit dem Ausströmungsende derselben durch die Röhren *cc* verbunden ist. Beide Röhren gehen durch die Behälter bis 1 Zoll von dem Boden derselben; die mit dem Ausströmungsende verbundenen Röhren *ee*, *e'e'* aber stecken in anderen *ff*, *f'f'* welche ihnen vom Boden der Behälter entgegen kommen und sie bis einen Zoll vom Deckel des Behälters umschliefsen.

Ist nun das obere Behältnifs zu ungefähr $\frac{4}{5}$ bis $\frac{5}{6}$ mit Wasser gefüllt, und es wird der Hahn des Communicationsrohres *g g* geöffnet, so kann die Luft durch *d d* leicht einströmen, während *ee* durch *ff* geschlossen ist; dagegen steht die Ausströmungsöffnung *e'e'* des unteren Behälters offen, während *d'd'* durch das einfallende Wasser geschlossen wird. Bei *h h* und *h'h'* sind im Innern kleine, 2″ hohe Schirme angebracht, welche verhindern, dafs das einfallende Wasser, an dem Deckel herablaufend, nicht in das Rohr *f'f'* oder *ff* gelange, in welchem Fall der Gang des Apparates gehemmt werden würde. Ist das Wasser abgelaufen, so dreht man ihn ohne weiteres in der bestimmten Richtung um, und der Apparat wiederholt sein Spiel so oft man will.

Aus der Construction dieses Aspirators ersieht man 1) dafs derselbe immer in der Richtung gedreht werden mufs, dafs sich bei horizontaler Stellung des unteren mit Wasser gefüllten Behälters die Röhre *dd* entleeren kann; 2) dafs der Apparat nicht ganz mit Wasser gefüllt werden darf; 3) dafs die Umdrehung nie eher bewerkstel-

Digitized by Google

ligt werden darf, als bis alles Wasser des oberen Behälters abgelaufen ist.

Wenn man mit Hülfe dieses Aspirators Luft durch Flüssigkeiten treiben will, wo also im Innern des oberen Behälters eine, der Höhe der zu überwindenden Flüssigkeitssäule entsprechende Luftverdünnung entsteht, so lehrt die Hydrostatik, dafs auch in der Röhre *ff* des oberen Behälters das Wasser um so viel niedriger stehen mufs, als die Höhe der zu überwindenden Flüssigkeitssäule beträgt, und dafs mithin beim Ablaufen des Wassers bald ein Punkt eintreten mufs, wo die Luft nicht mehr durch *dd*, sondern durch *ff* in den oberen Behälter tritt; um diefs zu verhindern, sind an beiden Röhrchen *cc*, welche zum Ausströmungsende führen, Hähnchen *ii* angebracht, von denen immer das nach oben führende geschlossen wird, wo dann die ganze Höhe, vom Hahn des Communicationsrohres an bis zum Niveau des Wassers, wirksam ist.

Ich habe in einem heberförmigen Rohre, wie sich Liebig zur Darstellung des Chlorals bedient, Ammoniak mit schwefliger Säure gesättigt, indem ich durch den Aspirator Luft über brennenden Schwefel führte; der Schwefel brannte ohne Anwendung von äufserer Wärme fort; selbst Kohlen mit Hülfe der Spirituslampe glühend gemacht, brannten bei lebhaftem Gange des Apparates fort; und erzeugten, durch Kalicarbonat geführt, Bicarbonat. Besonders eignet sich der Apparat zur Darstellung des, jetzt zu den Daguerre'schen Bildern angewendeten unterschwefligsauren Natrons, indem auf nassem Wege bereitete Natronschwefelleber durch den Luftstrom oxydirt wird, bis sie anfängt die Farbe zu verlieren.

Digitized by Google

XI. *Ueber Thermoelektricität und Krystallgestalt des neutralen weinsauren Kalis, nebst einigen Bemerkungen; von Dr. Hankel.*

Es war mir schon längst aufgefallen, dafs gerade der Zucker, die Weinsäure, das weinsaure Kali-Natron und der Bergkrystall, welche (die ersteren im flüssigen, der letzte jedoch im festen Zustande) jenen eigenthümlichen Zustand des Lichts, die circulare Polarisation erzeugen, auch durch die Wärme elektrisch werden, und ich glaubte deshalb, dafs diese beiden Eigenschaften mit einander in Verbindung ständen. Um diese Ansicht zu prüfen, schien mir kein Körper passender als das neutrale weinsaure Kali, indem Biot [1]) angiebt, dafs die Ablenkung der Polarisationsebene am stärksten ist, wenn Weinsäure und Kali in einem Verhältnisse sich vorfinden, in welchem sie ein neutrales Salz bilden.

Man erhält bei der Verdunstung einer nicht sehr concentrirten Lösung von neutralem weinsauren Kali an der Luft leicht Krystalle, die mehr als einen Zoll in der Länge und über einen halben Zoll in der Breite haben. Sämmtliche von mir gebildete Krystalle zeigten sich auf den ersten Blick als höchst unsymmetrisch; ein Umstand, der allein schon hinreichte, um mich gewifs zu machen, dafs sie auch elektrisch seyn würden.

Die Krystalle gehören zum rhombischen System; ihre einfachste Form ist die Fig. 7 Taf. III abgebildete. Das obere Ende trägt zwei Flächen N eines Sphenoids $\frac{P}{2}$, welche auf 2 Flächen des verticalen Prismas $M = \infty P$ ausgesetzt sind. Die Flächen O sind $\infty \breve{P} \infty$, und die

1) *Compt. rend. T. V p.* 861.

Digitized by Google

Flächen $L = \infty \breve{P} \infty$. Das untere Ende ist allein durch die Fläche senkrecht gegen die Axe $P' = 0P$ gebildet. Durch das Anlegegoniometer erhielt ich den Winkel zwischen $\frac{P}{2}$ und der anliegenden Fläche von $\infty P = 112\frac{1}{2}°$; der Winkel der beiden Flächen von $\frac{P}{2}$ gegen einander betrug 135°; der Winkel der vorderen Fläche war $\infty \bar{P} \infty$ gegen die hintere Fläche von $\frac{P}{2} = 72°$, und gegen die vordere $= 108°$. Der Winkel von ∞P gegen $\infty \bar{P} \infty$ war 143°, und von ∞P gegen $\infty \breve{P} \infty = 127°$. Hieraus ergiebt sich das Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 0{,}334 : 1{,}369 : 1.$$

An zwei anderen Krystallen wurde am oberen Ende, aufser den schon angeführten Flächen, auch noch, aber nur auf einer Kante, eine Fläche von $\frac{3\bar{P}3}{2}$ und $\frac{3P}{2}$ wahrgenommen. — Bei denjenigen Krystallen, welche sich auf dem Boden der Schale fein ausgebildet hatten, fand sich am unteren Ende nur die gerade angesetzte Endfläche; bei denjenigen aber, welche sich an den Seiten des Gefäfses an die obere Krystallhaut angesetzt hatten, zeigten sich aufser jener Fläche am unteren Ende auch noch mehrere andere Flächen, die jedoch wegen ihrer Unvollkommenheit, da die Krystalle mit diesem Ende festgesessen hatten, nicht bestimmbar waren.

Bei der Untersuchung der Krystalle mit dem Elektrometer zeigten sie sich sehr stark elektrisch, und ich möchte wohl behaupten, sogar stärker als die Weinsäure. Das obere Ende zeigte beim Erwärmen —, beim Abkühlen +; das untere verhielt sich umgekehrt. Die Wärme brauchte nicht sehr erhöht zu werden, um die Elektricität hervorzurufen. Sie schien mir an dem oberen

Digitized by Google

Ende stärker zu seyn als an dem unteren; eine Ungleichheit, die ich auch an den Krystallen anderer Substanzen fast immer wahrgenommen habe.

Ich habe mich bis jetzt vergeblich bemüht, mit Ausnahme des Seignettesalzes, gröfsere Krystalle anderer weinsaurer Salze darzustellen, um auch diese einer Untersuchung unterwerfen zu können. — Es wäre gut, wenn man ein Mittel hätte, um die Stärke der Elektricität zu bestimmen, welche in jedem Augenblick, z. B. die Krystalle der Weinsäure und des neutralen weinsauren Kalis erzeugen, um diese mit ihrer Kraft in Bezug auf die circulare Polarisation zu vergleichen. Ein solches Mittel fehlt indefs bis jetzt gänzlich.

Bei dem sauren weinsauren Kali habe ich bis jetzt keine elektrischen Pole auffinden können; ich erinnere mich aber auch nicht, dafs Biot von seiner circularen Polarisation redet, er hat vielmehr, um das Salz löslicher zu machen, stets mehr Kali zugesetzt. Beim Verdünnen einer Lösung von neutralem weinsauren Kali, wodurch ohne Zweifel ein Theil saures weinsaures Kali gebildet wird, nahm in Biot's Versuchen die Gröfse der circularen Polarisation ab. Auf jedem Fall ist dieselbe in dem sauren weinsauren Kali, wenn sie überhaupt noch vorhanden ist, schwach, und dasselbe dürfen wir auch von der Elektricität glauben.

Bestätigt sich dieser Zusammenhang zwischen der circularen Polarisation und der Thermoelektricität auch in anderen Fällen, so möchten, in Beziehung auf manche als thermo-elektrisch von Brewster [1]) angeführte künstliche Krystalle sich bedeutende Zweifel erheben; mit den meisten derselben habe ich ebenfalls Versuche angestellt, ohne eine Spur von Elektricität zu finden. Brewster hielt die Krystalle, um sie zu erhitzen, in die Flamme der Lampe. Sollte nicht durch das Verdampfen von Wasser aus den Krystallen die von Brew-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. II S. 297.

Digitized by Google

ster wahrgenommene Elektricität entstanden seyn, da er sich mit der bloſsen Anzeige der Elektricität begnügt, und die Pole nicht weiter bestimmt hat? Mich wenigstens hat neulich eine Zeit lang der Salpeter auf diese Weise getäuscht. Nachdem ich die Krystalle in die Flamme einer Lampe gehalten hatte, erhielt ich sehr starke negative Elektricität, aber nirgends gab es eine Spur von positiver; sie rührte allein von verdampftem Wasser her.

XII. *Ueber die Krystallform des wasserhaltigen Kochsalzes; von Hankel.*

Es gehören die Krystalle des wasserhaltigen Kochsalses, wie schon Frankenheim [1]) angegeben hat, zum monoklinoëdrischen Systeme. Die gewöhnliche Form dieser Krystalle ist die Fig 8 Taf. III abgebildete, wo n die Flächen der positiven $+P$, N die Flächen der zugehörigen negativen Halbpyramide $-P$, M die Flächen des verticalen Prismas ∞P, l das orthodiagonale Flächenpaar $\infty P\infty$, und T das klinodiagonale Flächenpaar $(\infty P\infty)$ bezeichnen. An der Stelle des Prismas M finden sich aber eben so häufig auch die Flächen des Prismas $\infty P2$.

Es wurden in der Kälte mit dem Anlegegoniometer gemessen die Winkel $n : l = 111°$, $N : l = 122°$, $n : n = 116\frac{1}{2}°$, $M : l =$ ungefähr 44°, und der Winkel zwischen l' und der an der Stelle von M' auftretenden Fläche des Prismas $\infty P2 = 30$. Hieraus ergiebt sich der schiefe Axenwinkel zwischen a und b zu 81° 42′, und das Verhältnifs zwischen der Hauptaxe a, der Klinodiagonale b und der Orthodiagonale c:

$$a : b : c = 0{,}6044 : 1 , 0{,}8854.$$

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 638.

Digitized by Google

Der Winkel von l' : M ergiebt sich hiernach durch Rechnung zu ungefähr 42° (durch Messung ungefähr 41°), der Winkel zwischen l' und der an der Stelle von M auftretenden Fläche des Prismas $\infty P2$ ungefähr zu 30° (eben so durch Messung). Die Krystalle hatten sämmtlich mit der Fläche l' angelegen, so dafs nur ihre vordere Hälfte vollständig ausgebildet war; einige derselben hatten die Länge von $\frac{3}{4}$ Zoll. Wahrscheinlich beobachtete Frankenheim unter dem Mikroskop sie in gleicher Lage, aber seine Winkel stimmen nicht zu den von mir gemessenen.

Die Untersuchung ergab, dafs die Krystalle 4 At. Wasser enthielten, wie von Mitscherlich angegeben ist. — Als ein sehr dünner Krystall zwischen zwei Nicol'sche Prismen gebracht wurde, und das Licht senkrecht gegen die Fläche l durchging, zeigten die dünnsten Stellen desselben ähnliche Farben wie dünne Blättchen von Gyps. Die Ebene der optischen Axen liegt wahrscheinlich in dem orthodiagonalen Hauptschnitte. Eine genaue Untersuchung dieser Verhältnisse war nicht möglich, weil die Krystalle zu leicht schmolzen.

XIII. *Zerlegung des Torfs; von W. F., Fürsten zu Salm-Horstmar.*

Veranlafst durch die Analyse des Torfs, welche Regnault und Mulder gegeben haben, ohne Stickstoff unter dessen Bestandtheilen aufzuführen, habe ich den bei Coesfeld sich findenden schweren schwarzbraunen Torf einer Prüfung auf Stickstoff unterworfen.

Es wurden 0,299 Grm. im Wasserbade scharf getrocknetes Torfpulver mit der doppelten Menge trocknem Kalihydrat zusammengerieben und dann in einer Glasröhre

Digitized by Google

röhre der trocknen Destillation unterworfen, wobei die sich bildenden Gasarten durch verdünnte Säure gingen.

Nachdem alle Theile der Masse langsam erhitzt waren, bis sich kein Gas mehr entwickelte, wurde die bräunliche Flüssigkeit der Vorlage durch Filtration von dem auf ihr schwimmenden Oel befreit und dann abgedampft. Der trockne Rückstand bestand aus Salmiakkrystallen, die von einem braunen Körper verunreinigt waren. Der Salmiak wurde davon gereinigt durch Sublimation bei sehr niedriger Temperatur, wobei der braune Körper sich nicht verflüchtigte.

Der sublimirte Salmiak im Wasserbade scharf getrocknet wog =0,024 Grm.

0,299 Grm. Torf gaben also 0,024 Grm. Salmiak.

Dieses entspricht 0,0063 Grm. Stickstoff.

Folglich enthält dieser Torf 2,1 Proc. Stickstoff.

XIV. *Galvanoplastische Dendriten;* *von Gustav Preufs.*

Ingenieur des Locomotivenbaues in Cöln.

Wenn man einen amalgamirten Zinkcylinder (die meinigen sind 13 Zoll lang und $1\frac{1}{2}$" Durchmesser) in ein nicht ganz anschliefsendes Futteral (Schlauch) von neuem, weifsem, mittelfeinem, dichtgewebtem Kattun oder Callico (franz. *percale*) steckt, und diesen Schlauch über dem Cylinderkopfe mittelst einer Schnirre anspannt und zubindet, so bildet sich am Cylinder entlang eine gewisse Anzahl straffgezogener Längefalten. Hängt man nun diesen so bekleideten Zinkcylinder in ein Kupfergefäfs, welches mit schwefelsaurer, bei der Luft-Temperatur gesättigter und mittelst Schwefelsäure etwas angesäuerter Kupferauflösung gefüllt ist, und schliefst die

Digitized by Google

galvanische Kette, so wird man nach etwa einer Stunde den Grund der gedachten Falten des Kattuns mit einem kupfrigen Anfluge bekleidet finden, und zwar am stärksten und dichtesten in der Tiefe, wo das Zeug den amalgamirten Zinkcylinder unmittelbar berührt. Zieht man nun den bekleideten Zinkcylinder aus dem Gefäfse und läfst ihn ungestört in seinem Futteral in verticaler Richtung suspendirt abtropfen, so bemerkt man bald, wie von der Tiefe der Falten aus, nach den bauschigeren Stellen des Schlauches hin, und zwar in der Richtung der Peripherie des Cylinders, dendritische Figuren in Grau sich auf den Kattun zeichnen, welche wie fein gefiederte, einen Zoll lange Moose oder Lichenen vom Hauptstamme auswachsend, um diesen sich borstweise gruppiren, und durch höchst gefällige und freie Mannichfaltigkeit ihrer Gruppirung, wie durch freie scharfe Zeichnung ihrer Blätter, die steife Monotonie der Künstlerhand gleichsam verspotten, welche bei unseren Kattundrucken bisher unvermeidlich blieb; sie erinnern vielmehr an die feinen Eisblumen unserer Stubenfenster, an Metallmoor, an den Arbor Dianae und manche Krystallisationen oder an seltene kaleidoskopische Figuren.

Wäscht man die Futterale, bald nachdem die Zeichnungen spontan hervorgetreten, in Regenwasser aus, so verschwinden zwar die Figuren; läfst man aber die Cylinder in ihrer Bekleidung 24 oder 48 Stunden lang hängen und wäscht sie dann erst aus, so widerstehen die Blumen selbst dem kalten Seifenwasser und zeigen sich braun, gelb und grau schattirt. Hängt man hingegen die Cylinder, nachdem die Zeichnung hervorgetreten, wieder in die Kupfervitriollösung und schliefst auf's Neue die Kette, so werden die Blätter mit kupfrigem, schön metallisch mattem Anfluge bekleidet, der fest am Zeuggrunde haftet, und um so dichter und reicher wird, je länger die Kette geschlossen bleibt, je gesättigter die Lösung ist, und je näher der Cylinder an der Kupferwand hängt.

Digitized by Google

Ob Industrie und Mode Gelegenheit finden werden, diese Entdeckung mit Gewinn auf einige Zeit auszubeuten, sey es zum Figuriren von Geldbeuteln, Leibbändern, Halsbinden, Westen, Hosenträgern, Handschuhen, Glokkenzügen, Sonnenschirmen, Pantoffeln, oder ganzer Stücke Kattuns oder andern Stoffs, in denen man etwa Zink- und Kupferdrähte oder variirt ausgehauene Bleche und Platten unter galvanischem Schlusse vertheilt, mufs ich dahin gestellt seyn lassen, und begnüge mich, solches Verfahren nur oberflächlich anzudeuten, da es aufser meiner Tendenz liegt, der Sache weiter zu folgen, um selbst Nutzen daraus zu ziehen; sey dem aber wie ihm wolle, so bleibt sie, wenn auch nur als blofses Phänomen bebetrachtet, in wissenschaftlicher Hinsicht nichts desto weniger interessant.

XV. *Ueber das natürliche kohlensaure Wismutoxyd; von A. Breithaupt.*

Schon mehrmals hat man angegeben, dafs in der Natur ein kohlensaures Wismutoxyd vorkomme, aber in keiner Mineralogie ist eine Charakteristik zu finden. Zuletzt noch gab Hr. Gregor an, dafs zu St. Agnes in Cornwall *kohlensaures Wismut* vorgekommen sey. Seine Untersuchung beweist jedoch, dafs er einen gemengten Körper zerlegt hat. Was man früherhin Wismutoker genannt hatte, scheint wenigstens dreierlei zu seyn; denn ein Theil davon gehört Schüler's *Hypochlorit* an, ein anderer Theil dürfte vornehmlich Wismutoxyd ohne Kohlensäure enthalten, und ein dritter Theil, wahrscheinlich in den selteneren Abänderungen, zu dem in Rede stehenden Mineral zu rechnen seyn.

Auf der Eisensteingrube Arme Hülfe zu Ullersreuth

Digitized by Google

bei Hirschberg im Reufsischen Voigtlande findet sich unter anderen in einem hornigen dichten Brauneisenerz: gediegen Wismut, Wismutglanz und Hypochlorid, der erstere in eingesprengten oder kleinen Parthieen, der zweite in eingewachsenen nadelförmigen Krystallen und ebenfalls derb. Diese zwei metallischen, von Kupferkies begleitet werdenden, Mineralien sind zuweilen an ihren Rändern und an der Oberfläche, gewöhnlicher aber durch und durch in eine blafsgraue oder grüne Substanz umgewandelt, die, wie ich gefunden habe, mehr oder weniger rein aus kohlensaurem Wismutoxyd besteht, und die deshalb, da sie doch jedenfalls ein eigenthümliches Naturproduct ist, den Namen:

Bismutit

führen möge. Sie zeigt folgende äufsere Kennzeichen:

Glasglanz in den reinsten Parthieen, selten lebhaft, öfters gering und bis matt.

Die Farbe ist in der aus Wismutglanz entstandenen Abänderung berg- und schmutzig zeisiggrün, selten bis strohgelb, in der aus gediegenem Wismut entstandenen aber gelblichgrau, stroh- und erbsengelb.

Der Strich in den dunkelgrünen Abänderungen grünlichgrau, sonst farblos.

Undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend.

Gestalt: Nadelförmige After-Krystalle, eingesprengt und derb.

Der Bruch ist in den Stellen, welche Glanz besitzen, muschlig, mit dem Verlorengehen des Glanzes wird der Bruch uneben, zum Theil fast erdig.

Die Härte ist 5 bis bis $5\frac{1}{2}$ in den frischen glänzenden, bis $4\frac{1}{4}$ in den glanzlosen Parthieen sinkend.

Sehr spröde.

Specifisches Gewicht:

6,864 vielleicht nicht ganz gesteinsfreie } Bruchstücke.
6,909 völlig gesteinsfreie }

Ganz reine Bröckchen zu erhalten ist sehr schwie-

Digitized by Google

rig; denn wenigstens ein Hauch von Brauneisenerz liegt in allen Klüften auf. Zur Wägung von blofs glänzenden Bröckchen, hatte ich keine genügliche Menge; vielleicht geht deren Gewicht bis 7,0. Jedenfalls ist der Bismutit die schwerste von allen natürlichen kohlensauren Verbindungen, und merkwürdigerweise sogar schwerer und härter als der Wismutglanz, aus dessen Umwandlung er zum Theil entstanden ist.

Grüne, gelbe und graue Abänderungen lösen sich in den Säuren vollständig auf, in der Hydrochlorsäure erfolgt das Aufbrausen selbst ohne Erwärmung. Die Auflösungen reagiren als ein mit Eisenoxyd und in der grünen Abänderung auch mit Kupferoxyd verunreinigtes Wismutoxyd.

Hr. Oberschiedsgardein Plattner hatte die Güte, die grüne Abänderung ausführlicher chemisch zu untersuchen, und darüber das Folgende mitzutheilen:

»Im Glaskölbchen erhitzt, giebt der Bismutit nur äufserst wenig Wasser, decrepitirt und nimmt eine graue Farbe an.«

»Auf Kohle für sich schmilzt er sehr leicht, und reducirt sich unter Aufbrausen zu einem leichtflüssigen Metallkorne, welches bei fortgesetztem Blasen die Kohle mit Wismutoxyd und ein wenig schwefelsaurem Wismutoxyd beschlägt. Bläst man so lange bis das reducirte Metallkorn verflüchtigt ist, so bleibt ein wenig Schlacke zurück, welche im Reductionsfeuer zu einem Kügelchen schmilzt, das nach dem Erkalten eine schwarze Farbe zeigt, eine krystallinische Oberfläche besitzt, dem Magnete folgt, und bei der Behandlung mit Glasflüssen, hauptsächlich auf Eisen und Kupfer, so wie auch noch auf Wismut reagirt.«

»Die mit Hydrochlorsäure erhaltene Auflösung des Bismutits, welche schwach gelblich gefärbt war, gab, mit Chlorbaryum versetzt, eine ziemlich starke Trübung von schwefelsaurer Baryterde.«

Digitized by Google

»Das Mineral besteht demnach hauptsächlich aus *kohlensaurem Wismutoxyd*, welches nicht frei ist von Eisen (wahrscheinlich als kohlensaures Eisenoxydul) von Kupferoxyd (vielleicht an Kohlensäure und Hydratwasser gebunden) und Schwefelsäure (jedenfalls einem Theile des Wismutoxyds angehörig).«

Ich erlaube mir die Bemerkung, dafs das Eisen wahrscheinlich als Eisenoxydhydrat nur beigemengt sey, woraus sich auch vielleicht der sehr geringe Wassergehalt mit erklären liefse.

Auch im Erzgebirge ist der Bismutit vorgekommen, 1) zu Schneeberg, durch Umwandlung aus federartig gestreiften Blechen des gediegenen Wismuts entstanden; ich kann jedoch die Gruben nicht namhaft machen, und aus Wismutglanz (ganz wie zu Ullersreuth) auf Neue Hoffnung-Stolln zu Aue; 2) im Johanngeorgenstädter Revier auf Bergmannischer Preufsen Hoffnung-Stolln.

Freiberg, am 1. September 1841.

XVI. *Krystallform des Greenockits; von A. Breithaupt.*

Im Bande LI S. 507 habe ich den *Greenockit* beschrieben. Hier folgt in Fig. 9 Taf. III die Abbildung eines Krystalls, dem die meisten Individuen gleich oder nahe kommen, und welche ein deutliches Bild des *Hemimorphismus* giebt. Es ist *oben* $t = 0P$ klein

$o = \frac{1}{2}P$

$p = P$

$u = 2P$

$M = \infty P$

hingegen kommt *unten* t grofs und nur noch o vor.

Digitized by Google

XVII. *Plakodin, ein neuer Kies; von A. Breithaupt.*

Der Güte des Hrn. Horstmann verdanke ich eine kleine Parthie deutlicher Kryställchen dieses neuen Minerals, welches auf der Grube Jungfer, bei Müssen, zwischen Eisenspath und Graunickelkies (Nickelglanz) vorgekommen seyn soll. Ein Blaufarbenwerks-Beamter hat bei Anlieferung von Kobalterzen die Kryställchen bemerkt und für die Wissenschaft gerettet. Ich besitze keinen aufgewachsenen Krystall, und mufs mich daher ganz auf die mir gemachten Angaben verlassen.

Die Krystalle erscheinen sehr ausgezeichnet *tafelartig*, darauf hat die Benennung: πλακωδης, tafelartig, breit, Bezug. In der lateinischen Nomenclatur werde ich das Mineral als *Placodinus niccoleus* aufführen.

Die Charaktere sind folgende:

Metallglänzend.

Farbe bronzgelb, wenig lichter als bei Magnetkies. Strich schwarz.

Primärform: hemidomatisches Prisma erster Art $+P\breve{\infty}$ $=o=64°\ 56'$; $-P\breve{\infty}=h=59°\ 55'$ gegen die Hauptaxe, $\infty P=M=64°\ 32'$. Man vergleiche die Figuren 10 und 11 Taf. III. Gefunden ward am Reflexions-Goniometer: $b(=\infty P\breve{\infty})$ auf $M=122°\ 16'$; also M auf M über $b=64°\ 32'$. b auf $f=133°\ 28'$ (aus M berechnet $=133°\ 27'$) also f auf f über $b=\infty P\frac{7}{3}=86°\ 54'$. b auf $o=115°\ 4'$. b auf $h=120°\ 5'$. n ist approximativ $=+2P\breve{\infty}$. Noch kommt $-2P\breve{\infty}=73°\ 51'$ gegen die Hauptaxe oder $106°\ 9'$ auf b vor. Die meisten Krystalle haben das Ansehen der Figur 10, und sind tetra-

Digitized by Google

gonalen Combinationen täuschend ähnlich, z. B. denen des Chalkoliths, und zwar in dem Grade, dafs ich das Mineral vor der Messung für ein tetragonales ansprach. Einige Krystalle sind jedoch in der Richtung der Brachydiagonale etwas erlängt, wie Figur 11 zeigt. Die Flächen sind meist sehr glatt und glänzend, am wenigsten aber die *o*. Die Tafeln sind zum Theil zellig durcheinander gewachsen.

Spaltbar, primär-prismatisch (*M*) und brachydiagonal (*b*), auch wohl vorn hemidomatisch (*o*), fast immer nur in Spuren. Bruch, zwischen muschlig und uneben das Mittel haltend.

Sehr spröde.

Härte $6\frac{1}{4}$ bis $6\frac{1}{2}$ (etwas über Apatit).

Specifisches Gewicht = 7,988 bis 8,062, nach zwei Wägungen.

Nach den zur Zeit nur qualitativen Untersuchungen des Hrn. Oberschiedsgardein Plattner besteht der Plakodin aus Nickel und Arsen, und zwar höchst wahrscheinlich als ein *Subarseniet des Nickels*, mit Spuren von Kobalt und Schwefel. Die quantitative Analyse wird demnächst folgen.

Digitized by Google

XVIII. *Nachträgliche Bemerkungen über die wahre Zusammensetzung des Humboldtits; von C. Rammelsberg.*

Im XXXXVI. Bande (S. 283) dieser Annalen habe ich einige Versuche beschrieben, wonach der Humboldtit (Oxalit, Eisenresin) von Koloseruk bei Bilin in Böhmen nicht, wie Mariano de Rivero früher angegeben hatte, ein wasserfreies Salz ist, sondern der Formel $2\dot{F}e\ddot{C}+3\dot{H}$ gemäfs, aus 41,40 Eisenoxydul, 42,69 Oxalsäure und 15,91 Wasser besteht. In der That fand ich bei der Zersetzung des Minerals mittelst Ammoniak 41,13 Eisenoxydul, und durch Fällung der Säure mittelst Chlorcalcium 42,4 Proc. Oxalsäure. Indessen gestattete die grofse Seltenheit dieser Substanz nicht, mehr als 89,5 Milligrammen davon zu dem beschriebenen Versuche anzuwenden, daher auch weder das Wasser noch der Oxydationsgrad des Eisens unmittelbar bestimmt werden konnten. Gleichwohl trug ich kein Bedenken, diese Verbindung für ein einfaches Oxydulsalz nach der angeführten Formel zu halten, da theils das Ansehen des durch Ammoniak ausgeschiedenen Eisenoxyduls, welches, wie gewöhnlich, eine grüne Farbe besafs, theils die grofse Aehnlichkeit des Humboldtits mit dem künstlich dargestellten Salze, welches sich bei dieser Zersetzung ganz eben so verhielt, und überhaupt nur einen um $\frac{1}{3}$ gröfseren Wassergehalt besitzt, dafür zu sprechen schienen.

Vor Kurzem hat Berzelius zu zeigen gesucht [1]), dafs der Humboldtit kein blofses Eisenoxydulsalz seyn könne, sondern entweder ein basisches oxalsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{C}^2+2\dot{H}$, oder ein Doppelsalz, $\dot{F}e\ddot{C}+\ddot{F}e\ddot{C}^2+3\dot{H}$ sey.

1) Jahresbericht, XX, S. 241.

Digitized by Google

Er führt zu Gunsten dieser Ansicht an, dafs ein Eisenoxydulsalz, Jahrtausende hindurch mit der Feuchtigkeit der Erdrinde in Berührung, sich nothwendig, wenigstens theilweise, in Oxydsalz umwandeln müsse, und ferner, dafs das Resultat der Analyse von $\dddot{Fe}\dddot{C}^2 + 2\dot{H}$ leicht durch $2\dot{Fe}\dddot{C} + 3\dot{H}$ ausgedrückt seyn könnte, in sofern beide Verbindungen sich nur darin unterscheiden, dafs die zweite 1 At. Wasser an der Stelle von 1 At. Sauerstoff in der ersten enthält, die ganze Differenz mithin in 2 At. Wasserstoff beruht, deren Gewicht allerdings keinen grofsen Unterschied hervorbringen kann. In der That enthält:

	$2\dot{Fe}\dddot{C} + 3\dot{H}$		$\dddot{Fe}\dddot{C}^2 + 2\dot{H}$.
Eisenoxydul	41,40 = 46,11	Eisenoxyd	46,39
Oxalsäure	42,69		42,94
Wasser	15,91		10,67
	100.		100.

Es bedarf indessen wohl keines weiteren Versuchs, um zu entscheiden, ob der Humboldtit diese Verbindung $\dddot{Fe}\dddot{C}^2$ sey. Sein Verhalten zu den Alkalien, wobei ein grünes, an der Luft braun werdendes Hydrat abgeschieden wird, zeigt deutlich, dafs er das Eisen, wenn auch nicht ausschliefslich als Oxydul, doch zum grofsen Theil in dieser Form enthalten müsse. Aufserdem ist der Humboldtit ohne Zweifel eine sehr neue Bildung in den Braunkohlen der Tertiärformation des nördlichen Böhmens, und endlich wissen wir aus älteren Versuchen von Döbereiner [1]), dafs oxalsaures Eisenoxyd sich am Lichte vollständig in das Oxydulsalz verwandelt, welches schon wegen seiner Unlöslichkeit viel beständiger ist, gleichwie das kohlensaure Eisenoxydul, welches gewifs älterer Entstehung als der Humboldtit ist, nicht selten ganz frei von Oxyd angetroffen wird.

1) Schweigg. J. Bd. LXII S. 90.

Digitized by Google

Dagegen könnte es wohl seyn, dafs der Humboldtit neben Eisenoxydul auch Oxyd enthielte, und ihm die Formel $\dot{Fe}\ddot{C}+\dot{Fe}\ddot{C}^2+3\dot{H}$ zukäme, wie es Berzelius vermuthet. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung, so müfste sie seyn:

Eisenoxydul	14,10	Eisenoxyd	47,12
Eisenoxyd	31,42		
Oxalsäure	43,64		
Wasser	10,84		
	100.		

Die Quantitäten von Eisenoxyd und Oxalsäure, welche man hiernach erhalten mufs, kommen in der That den wirklich erhaltenen (45,81 Proc. Eisenoxyd, 42,4 Proc. Oxalsäure) ziemlich nahe.

Durch die Gefälligkeit des Hrn. Dr. Reufs in Bilin erhielt ich vor Kurzem eine kleine Quantität Humboldtit, die zur Prüfung auf einen Gehalt an Eisenoxyd benutzt werden konnte.

Das gepulverte Mineral wurde, beim Ausschlufs der Luft, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Von Kaliumeisencyanür wurde diese Auflösung mit *hellblauer* Farbe niedergeschlagen. Ein anderer Theil wurde mit frisch bereitetem klarem Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschufs vermischt und hingestellt. Es entstand durchaus *keine Trübung*. Diese Probe halte ich für entscheidend; sie beweist die Abwesenheit von Eisenoxyd im Humboldtit.

Ferner wurden 1,778 Grm. Humboldtit in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln mit Silberpulver einige Stunden fast bei 100° digerirt. Das Silber hatte am Gewicht um 0,024 zugenommen, was einen Gehalt von 0,053 oder von 2,98 Proc. Eisenoxyd anzeigen würde, der vielleicht theilweise erst im Verlaufe der Operation sich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wurden nach der Oxydation u. s. w.

Digitized by Google

durch Ammoniak 0,797 Eisenoxyd, =44,82 Proc. erhalten.

In einem anderen Versuche lieferten 1,463 Grm. durch Auflösen in Königswasser und Fällen mit Ammoniak 0,665 Eisenoxyd =45,45 Proc.

Ich glaube, dafs hierdurch die Einwürfe, als sey der Humboldtit nicht $\dot{F}e\ddot{C}+3\dot{H}$, sondern eine oxydhaltige Verbindung, hinreichend widerlegt sind.

XIX *Vulkanische Erscheinungen im südlichen Abessynien.*

Nach Hrn. Rochet, der neuerlich die Küstenländer des rothen Meeres, und namentlich Abessynien bereist hat, befindet sich im südlichen Theil des letzteren, im Reiche *Choa* (*Schoa*), 19 Lieues östlich von dessen Hauptstadt *Ankobar*, aufser mehren erloschenen Vulkanen, ein noch thätiger, Namens *Dofâne*. Es ist indefs dieser wohl eher eine Solfatara als ein Vulkan; denn Hr. R. sagt: Es ist ein vereinzelt stehender Berg am Rande einer grofsen Ebene, gebildet aus trachytischem Gestein, der zum Theil durch Feuer zersetzt ist. Dieser Vulkan ist nur von einem einzigen Krater durchbohrt, auf dessen Wände sich Schwefelplatten (*plaques de soufre*) absetzen, die alle Nüancen vom hellsten Gelb bis zum Dunkelbraun darbieten. Die Mündung dieses Vulkans stöfst beständig Dampf und Rauch aus. — Auch heifse Quellen finden sich dort. Bei *Fine-Fini*, 20 Lieues westlich von *Ankobar*, sind drei, die einen hohen Wasserstrahl austreiben, wie der Geyser in Island, und eine Temperatur von 80° R. besitzen. (*Compt. rend. T. XII p.* 926.)

Digitized by Google

XX *Beiträge zur Meteorologie; von N. Graeger zu Mühlhausen in Thüringen*

Die nachstehenden Untersuchungen wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, um den Einfluſs der Winde auf den Gang der meteorologischen Instrumente kennen zu lernen, und diesen mit dem an anderen Orten ermittelten vergleichen zu können.

Die Beobachtungen umfassen drei Jahre, nämlich 1837, 1838 und 1839; in der ersten Hälfte dieses Zeitraums wurden täglich drei, in der anderen täglich sechs gleichzeitige (um 19^h, 22^h, 1^h, 4^h, 7^h und 10^h) Beobachtungen der Wetterfahne, des Barometers, Thermometers und Psychrometers angestellt. Diese dreistündlichen Aufzeichnungen setzten mich in den Stand, die beobachteten Werthe auf die allgemeinen Mittel zu reduciren; um deren Genauigkeit zu prüfen, habe ich sie aufserdem noch, wie meine früheren Temperaturbeobachtungen, nach der Formel für periodische Erscheinungen berechnet. Die Angaben in der Tafel sind die berechneten Werthe mit den Differenzen gegen die der Beobachtung.

Der Dampfgehalt der Atmosphäre ist aus den von Stierlin gegebenen Tafeln, und zwar jede Beobachtung einzeln, berechnet worden.

Der Gang des Barometers an einem Tage ist dem an anderen Orten bereits ermittelten, bis auf geringe Unterschiede, gleich; den der Feuchtigkeit habe ich mit anderen Orten nicht vergleichen können, weil mir Psychrometerbeobachtungen mit so kurzen Zeitintervallen, um ihn hieraus abzuleiten, nicht bekannt geworden sind. Aus den Beobachtungen über den Dampfgehalt der Atmosphäre ergiebt sich auf's Entschiedenste, dafs die Elasticitäten im Herbst, Winter und Frühling mit der

Digitized by Google

täglichen Temperatur wachsen, dafs aber im Sommer das Gegentheil stattfindet. Von dieser Erscheinung hat Dove bereits vor eilf Jahren (dies. Ann. Bd. XVI S. 297) die genügendste Erklärung gegeben. Sie beruht, nach der Angabe dieses Physikers, darauf, dafs die Verdunstung bei der steigenden Wärme nicht gleichen Schritt halten kann mit der Menge von Wasserdampf, welche vom Courant ascendant nach der Höhe abgeführt wird.

Der Einfluſs der Winde auf den Stand der Instrumente ist so entschieden, dafs man denselben als den eigentlichen Factor der Witterung selbst betrachten mufs. Dieser Einfluſs ist auch überall so bestimmt nachgewiesen, dafs eine Arbeit, welche dieses allein zum Zwecke hätte, zu spät kommen würde; es kann sich jetzt nur noch darum handeln, den Einfluſs der Localverhältnisse und die Modificationen, welche dieselben bedingen, aufzusuchen. Daraus entspringt aber, um die Beobachtungen über die Richtung des Windes und dessen Einwirkung auf die Instrumente mit den anderer Gegenden vergleichen zu können, die Nothwendigkeit, die Configuration des Landstrichs, wo solche Beobachtungen gemacht sind, einigermafsen genau anzugeben, und hiezu mögen für Mühlhausen folgende Angaben dienen. Diese Stadt liegt 610,0 Par. F. über dem Meere, an der Unstrut, deren bisher südlicher Lauf sich in einen südöstlichen fortsetzt. Die Entfernung des westlichen und nördlichen Bergrückens, als der höchsten, beträgt $1\frac{1}{2}$ Meilen, und ihre Höhe nahe an 1500 Par. Fufs; nach NW. hin senken sich diese Höhen um ungefähr 200',0, was bei sich gleich bleibender Entfernung von der Stadt auch für SW.- und S.-Richtung der Fall ist. In NO., $\frac{3}{4}$ Meilen von hier erhebt sich der Forstberg, seine Längenausdehnung geht von NW. nach SO., er erreicht ebenfalls eine Höhe von 1160',0; nach SO. fällt er schnell in das Thal der Unstrut ab. Diese kurze Oberflächenbeschreibung wird dem obigen Zwecke genügen. Es geht daraus hervor, dafs

Digitized by Google

nur gegen O. und SO. Mühlhausen dem Einflusse ganz frei gegeben ist. Trotz dieser Ungleichheiten in der Umgebung kann man dennoch keine bedeutenden Abweichungen von den an anderen Orten gemachten Erfahrungen bezüglich der Richtung des Windes bemerken. Nur bei den Westwinden scheint darin eine Anomalie hervorzutreten, dafs sie weniger geweht haben, als die SW.- und NW.-Winde; ob diese Erscheinung jedoch von jenen eben erwähnten Erniedrigungen des Gebirges, oder von mangelhafter Beobachtung der Windfahne abhänge, darüber werden spätere und mehr Beobachtungen entscheiden müssen.

Die Verhältnifszahlen, welche unten in der Tabelle gegeben sind, rühren aus einer sechsjährigen Beobachtungsreihe her; ich habe hieraus für die verschiedenen Jahreszeiten folgende Richtungen der Stärke abgeleitet, wobei nach Kaemtz die Verhältnisse auf 1000 Winde berechnet sind, und von N. ab gezählt wurde:

	Richtung.	Stärke.
Frühling	292°,0 = N. 68° W.	192
Sommer	282 ,0 = N. 78° W.	365
Herbst	244 ,0 = S. 64° W.	194
Winter	260 = S. 80° W.	288
Jahr	269 ,5 = W.	260.

Für das Jahr ist also die Richtung sehr nahe eine rein westliche; sie ist am nördlichsten im Frühjahre, am südlichsten im Herbst. Eine Vergleichung der Windesrichtungen mit dem Drucke der trocknen Luft in den verschiedenen Jahreszeiten, zeigt, dafs letzterer weniger abhängig ist von der Richtung als vielmehr von der Temperatur des Windes.

Die in den nachstehenden Tabellen gegebenen Gröfsen sind zugleich die allgemeinen Mittel für Mühlhausen, wobei für den Barometerstand noch bemerkt wird, dafs derselbe für die Breite von 45°,0 und auf 0°,0 Tempe-

Digitized by Google

ratur, mit Berücksichtigung der Correction für die messingene Skale reducirt ist.

Es dürfte vielleicht hier nicht ganz unpassend seyn, etwas über die Methoden zu sagen, um aus den gegebenen Beobachtungen die richtigen Mittelwerthe herzuleiten. Den Werth einer beobachteten Gröfse kann man proportional betrachten der Anzahl ihres Vorkommens. Bei Anwendung dieses Princips erhält man die aus den Beobachtungen herzuleitenden wahren mittleren Werthe. Oft aber läfst man den Werth einer Gröfse ohne Berücksichtigung, und kommt dadurch zu ganz anderen Resultaten; eine dritte Methode berücksichtigt zwar jenen Werth, hält sich aber aufserdem nur an die stattgehabten Veränderungen. Aus einem Beispiele *wird man* ersehen, dafs die letztere den Vorzug vor den beiden andern verdient. Man bestimmt nämlich irgend eine beobachtete Gröfse nach zuerst angegebener Methode, *also* mit Berücksichtigung der ihnen beigelegten Werthe, und nimmt für die folgenden nur die Differenzen in Rechnung. Um hiebei nicht ganz willkührlich zu verfahren, begann ich immer mit dem Winde, welcher am häufigsten geweht hat (also fast immer mit dem SW.), es wird hiebei vorausgesetzt, dafs die Werthe dieses Windes durch die Häufigkeit seines Vorkommens am besten gekannt seyen. Man habe beobachtet

im März:		im April:	
NO. 3 Mal	$=\div 2°,5$	NO. 2 Mal	$=+4°,0$
O. 8 Mal	$=\div 1°,5$	O. 1 Mal	$=+5°,0$

so ergeben die drei verschiedenen Brechungsweisen folgende Resultate:

Mittel von März und April nach		
1. Methode:	2. Methode:	3. Methode:
NO. 5 Mal $=\div 0°,70$	NO. $=+0°,75$	NO. 5 Mal $=\div 0°,70$
O. 9 Mal $=\div 0°,77$	O. $=+1°,75$	O. 9 Mal $=+0°,30$

A.

Digitized by Google

A. Tafel für den Gang des Barometers, Psychrometers und Thermometers an einem Tage nach dreistündigen Beobachtungen.

Anmerkung. Diese Gröfsen sind nach unten stehenden Formeln aus den Beobachtungen berechnet.

0=Mittag.	Barometer. Millimeter.	Beobachtungsfehler.	Elasticität. Millimet.	Beobachtungsfehler.	Centesimalgrade.
			Frühling.		
1h	742,250	—0,030	5,790	+0,071	9°,38
4	41,932	—0,077	5,856	+0,004	9 ,08
7	42,258	+0,040	5,786	+0,086	6 ,84
10	42,548	—0,058	5,564	—0,018	5 ,26
13	42,300	—0,028	5,408	—0,092	4 ,04
16	42,148	+0,018	5,443	+0,005	3 ,26
19	42,404	—0,170	5,568	+0,151	3 ,72
22	42,692	+0,002	5,670	—0,118	7 ,74
	742,316		5,636		6°,29
			Sommer.		
1h	743,120	—0,021	9,928	—0,024	21°,24
4	42,774	—0,025	9,981	—0,009	21 ,10
7	42,984	+0,040	10,115	+0,030	18 ,07
10	43,340	—0,048	10,318	—0,093	15 ,06
13	43,280	+0,011	10,482	+0,122	13 ,20
16	43,170	+0,023	10,330	—0,090	12 ,54
19	43,410	—0,041	10,175	+0,189	15 ,12
22	43,520	+0,046	9,952	—0,004	19 ,08
	743,198		10,160		16°,93
			Herbst.		
1h	741,516	+0,041	7,775	+0,114	12°,18
5	41,250	—0,023	7,795	+0,171	11 ,18
7	41,570	+0,008	7,341	—0,048	9 ,18
10	41,820	—0,010	6,994	—0,095	8 ,04
13	41,476	+0,022	6,886	+0,002	7 ,46
16	41,216	—0,028	6,778	+0,094	6 ,96
19	41,560	+0,034	6,786	+0,166	7 ,44
22	41,840	—0,042	7,412	—0,148	10 ,44
	741,531		7,220		9,11

Digitized by Google

Winter.

0=Mittag.	Barometer. Millimeter.	Beobachtungsfehler.	Elasticität. Millimet.	Beobachtungsfehler.	Centesimalgrade.
1h	744,622	+0,073	4,022	+0,090	+2°,60
4	44,312	—0,020	3,880	+0,077	1 ,72
7	44,424	—0,018	3,668	—0,034	0 ,86
10	44,640	+0,026	3,654	—0,012	—0 ,16
13	44,433	+0,001	3,665	+0,035	—0 ,56
16	44,166	—0,046	3,551	—0,021	—0 ,70
19	44,430	+0,083	3,562	—0,020	—0 ,72
22	44,772	—0,090	3,832	+0,067	+1 ,10
	744,476		3,730		+0°,52

Frühling.

$$B_m = 742{,}316 + 0{,}1308\ sin(m45° + 191°) + 0{,}2952\ sin(m90° + 190°\ 44').$$

$$El_m = 5{,}734 + 0{,}2134\ sin(m45° + 59°) + 0{,}0468\ sin(m90° + 292°\ 37').$$

Sommer.

$$B_m = 743{,}198 + 0{,}2231\ sin(m45° + 200°) + 0{,}2280\ sin(m90° + 178°\ 44').$$

$$El_m = 10{,}160 + 0{,}2786\ sin(m45° + 58°\ 32') + 0{,}0602\ sin(m90° + 81°).$$

Herbst.

$$B_m = 741{,}531 + 0{,}024\ sin(m45° + 79°) + 0{,}301\ sin(m90° + 186°\ 44').$$

$$El_m = 7{,}220 + 0{,}5002\ sin(m45° + 58°\ 32') + 0{,}1562\ sin(90° + 57°).$$

Winter.

$$B_m = 744{,}476 + 0{,}0942\ sin(m45° + 92°) + 0{,}2270\ sin(m90° + 167°\ 27').$$

$$El_m = 3{,}730 + 0{,}1866\ sin(m45° + 73°\ 24') + 0{,}1154\ sin(m90° + 97°).$$

Die Formeln zur Berechnung der Temperatur s. Bd. XXXVI d. Ann.

Um für den Frühling die wahre mittlere Elasticität zu erhalten, müssen 0,314 addirt werden.

Digitized by Google

B. Tafel für die Veränderungen der Instrumente nach den Winden.

Winde.	Verhältnifs.	Barometer.	Differenz.	Elasticität.	Differenz.	Temperatur.
			Frühling.			
N.	82	744,302	—0,248	5,538	—0,092	4,46—0,44
NO.	93	45,276	+0,344	5,524	+0,090	5,12+0,72
O.	145	44,708	—0,454	5,730	—0,052	6,36—0,10
SO.	60	41,994	—0,244	6,047	+0,015	7,26+0,02
S.	32	40,572	—0,506	6,552	+0,022	7,69—0,09
SW.	195	39,128	+0,150	6,136	+0,008	7,46+0,08
W.	100	39,804	+0,280	5,580	—0,050	6,51—0,55
NW.	293	41,994	—0,134	5,226	+0,092	5,32+0,68
		742,222		5,734		6,29
			Sommer.			
N.	76	745,483	—0,223	10,068	—0,145	16,68—0,63
NO.	74	45,918	—0,005	10,032	+0,200	17,66+0,24
O.	82	44,344	—0,318	10,310	+0,112	18,07+0,04
SO.	57	42,263	—0,338	10,750	—0,125	18,68—0,30
S.	42	40,080	—0,292	11,049	+0,292	18,64+0,26
SW.	221	40,314	+0,168	10,372	—0,098	16,74+0,14
W.	190	42,342	—0,494	9,355	—0,147	14,42—0,82
NW.	258	44,290	+0,508	9,485	+0,225	14,65+0,67
		743,198		10,160		16,93
			Herbst.			
N.	62	744,120	+0,530	6,337	—0,080	8,14—0,12
NO.	75	44,886	—0,766	5,744	+0,194	7,06+0,50
O.	167	43,770	+0,650	6,503	—0,097	7,95—0,27
SO.	78	41,632	—0,096	7,596	+0,166	10,00+0,38
S.	51	39,230	—0,528	8,220	—0,038	11,10+0,06
SW.	283	38,080	+0,948	8,180	—0,124	10,82—0,44
W.	142	39,003	—0,645	7,936	+0,200	10,28+0,28
NW.	142	41,720	+0,047	7,596	+0,138	10,00+0,12
		741,531		7,220		9,365
			Winter.			
N.	48	746,966	+0,320	3,055	+0,009	—2,38—0,02
NO.	88	48,334	—0,700	2,744	—0,090	—2,74—0,04
O.	112	46,418	+0,856	3,140	+0,260	—1,72+0,36
SO.	72	43,324	—0,706	3,234	+0,008	+0,73—0,25
S.	40	42,208	+0,330	3,752	+0,238	+3,32+0,26
SW.	274	42,066	+0,048	4,523	—0,227	+4,40+0,58
W.	192	42,312	—0,204	4,972	+0,332	+2,45—0,01
NW.	174	43,980	+0,050	4,032	+0,060	—0,22+0,78
		744,476		3,730		+0,545

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Die Bedeutung der Spalten erklären die Ueberschriften für den Frühling.

Formeln nach denen vorstehende Werthe berechnet sind.

Frühling.

$$b_m = 742{,}222 + 3{,}1046\,sin(m\,45^\circ + 37^\circ) + 0{,}166\,sin(m\,90^\circ + 133^\circ)$$

$$E_m = 5{,}734 + 0{,}5125\,sin(m\,45^\circ + 278^\circ) + 0{,}3109\,sin(m\,90^\circ + 71^\circ)$$

$$t_m = 6{,}29 + 1{,}6234\,sin(m\,45^\circ + 265^\circ) + 0{,}2272\,sin(m\,90^\circ + 289^\circ)$$

Wahrscheinliche Fehler.

$$bf_m = 0{,}2322\ ;\ Ef_m = 0{,}04235\ ;\ tf_m = 2414.$$

Sommer.

$$b_m = 743{,}198 + 2{,}986\,sin(m\,45^\circ + 65^\circ) + 0{,}4240\,sin(m\,90^\circ + 259^\circ)$$

$$E_m = 10{,}160 + 0{,}6550\,sin(45^\circ + 300^\circ) + 0{,}4789\,sin(m\,90^\circ + 85^\circ)$$

$$t_m = 16{,}9325 + 2{,}094\,sin(m\,45^\circ + 330^\circ) + 0{,}7345\,sin(m\,90^\circ + 68^\circ\,51')$$

$$bf_m = 0{,}2002\ ;\ Ef_m = 0{,}1215\ ;\ tf_m = 0{,}3290.$$

Herbst.

$$b_m = 741{,}531 + 3{,}414\,sin(m\,45^\circ + 45^\circ\,44') + 0{,}2118\,sin(m\,90^\circ + 138^\circ)$$

$$E_m = 7{,}220 + 1{,}2204\,sin(m\,45^\circ + 230^\circ\,31') + 0{,}2651\,sin(m\,90^\circ + 167^\circ)$$

$$t_m = 9{,}365 + 1{,}8850\,sin(m\,45^\circ + 231^\circ\,45') + 0{,}4888\,sin(m\,90^\circ + 149^\circ)$$

$$bf_m = 0{,}4052\ ;\ Ef_m = 0{,}09445\ ;\ tf_m = 0{,}2042.$$

Winter.

$$b_m = 744{,}476 + 3{,}1440\,sin(m\,45^\circ + 49^\circ) + 0{,}7516\,sin(m\,90^\circ + 8^\circ\,42')$$

$$E_m = 3{,}730 + 0{,}975\,sin(m\,45^\circ + 200^\circ\,31') + 0{,}340\,sin(m\,90^\circ + 286^\circ)$$

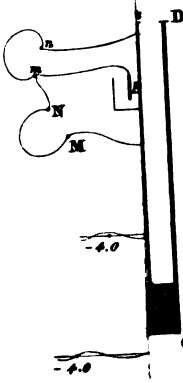
$$t_m = +0{,}545 + 3{,}599\,sin(m\,45^\circ + 232^\circ\,34') + 0{,}296\,sin(m\,90^\circ + 15^\circ\,26')$$

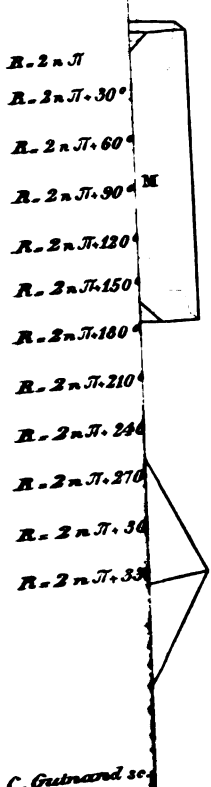
$$bf_m = 0{,}3355\ ;\ Ef_m = 0{,}1301\ ;\ tf_m = 0{,}2565.$$

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Digitized by Google

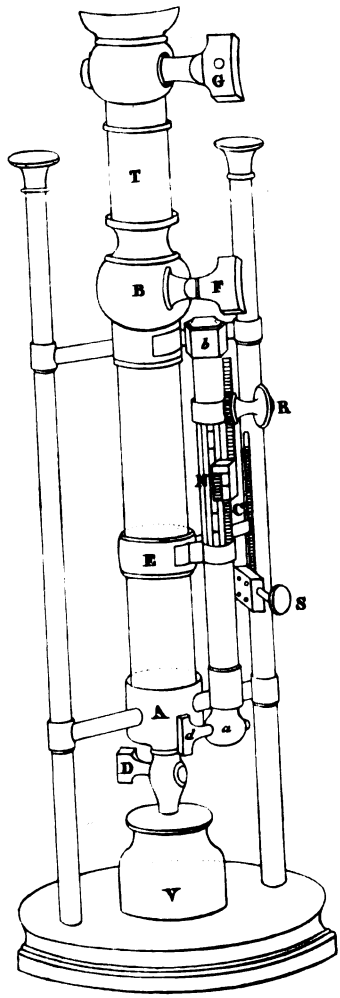
2.



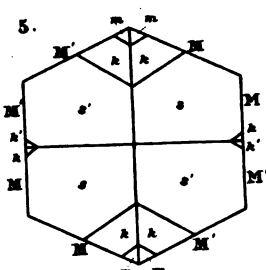


C. Guinand sc.

7.



5.

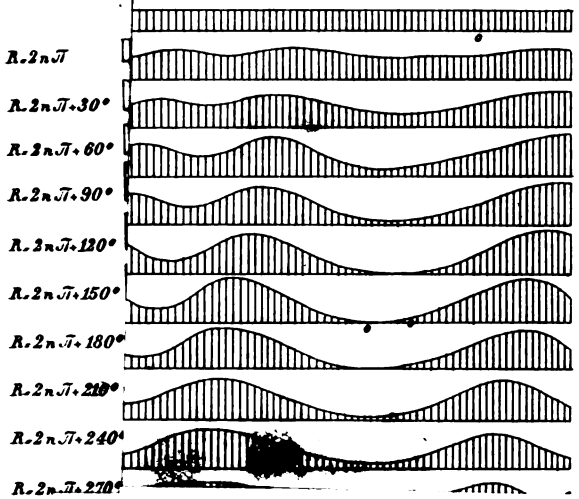


Anna. d. Phys. u. Chem. Bd. 53 St. 1.

Digitized by Google

Digitized by Google

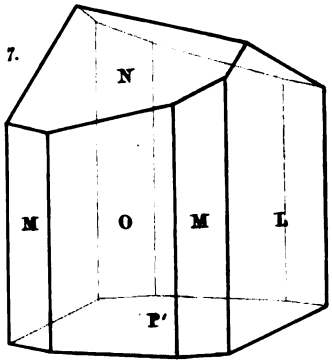
4. a.



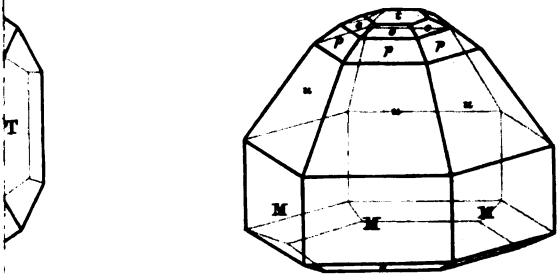
Digitized by Google

Digitized by Google

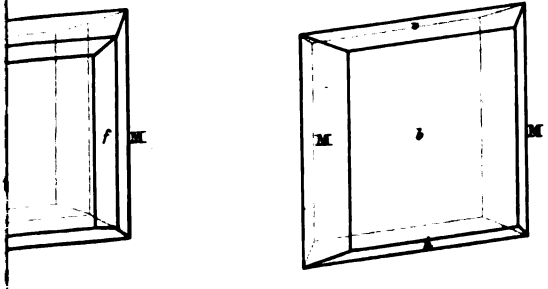
7.



9.



10.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google